E 1446

REVISTA DE CHIMIE

R

REFERATIVA

IULIE 1970 ★ Vol. 21 p. 385—448

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

7

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu

2 SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață.

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEȚUL OLT

E 1446

Nr. 7
IULIE
VOL. 21
1970

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLYA 1963

Cuprins

N. BĂRBULESCU şi F. POTMISCHIL	385—387	Obţinerea şi studiul hidroacridinelor. III. Sinteza unor amide terţiare derivate de la α-, β- şi γ- perhidroacridină
E. MAURER şi L. DARADICS	389—392	Unele aspecte la sulfatarea alcoolilor graşi înalt etoxilaţi
D. ZĂVOIANU şi O. MAIOR	393—396	Structura şi reactivitatea amidelor. Sinteza şi studiul cinetic al unor amide derivate de la fenoxatiină
C. BEJAN	397—399	Studiul adsorbţiei substanţelor capilar-active pe răşini schimbătoare de ioni
I. BURICATU şi S. RAŞEEV	401—404	Reactor diferenţial în flux cu amestecare. Caracterizare prin distribuţia timpilor de reţinere
A. MARCU, S. ŞERBAN C. FĂGĂRĂŞANU, E. BELEA şi A. FĂCLIERU	405—403	Prepararea molibdatului normal de fier [$Fe_2(MoO_4)_3$] prin reacţie în faza solidă
C. PĂTROESCU	409—412	Estimări spectrofotometrice asupra reacţiei dintre In(III) şi pironina G
A. SZABÓ, P. SZENTGYÖRGYI şi C. BRATU	413—416	Analize cromatografice de radioizotopi prin colectarea automată a probelor
D. D. ILICA	417—419	Dozarea aurului prin precipitare cu sare Reineke marcată cu ^{51}Cr
D. AUSLÄNDER, C. ŞERBAN I. DĂBALĂ şi Z. ANDREI	420—422	O metodă ultrasonică de precipitare a carbonatului bazic de magneziu
A. BENIŞ	423—427	Tuburi Pitot-Prandtl simplificate
A. CORMOŞ şi E. VĂRZARU	429—431	Noi metode de sinteză şi analiză a feritelor de nichel

CRONICĂ

388, 400

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

432

DOCUMENTARE

440

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE FĂGĂRAŞ

Uzina de superfosfati si acid sulfuric

Năvodari

MUNICIPIUL CONSTANŢA
Telefon 1.49.70

Produce:

PENTRU INDUSTRI

ACID SULFURIC TEHNIC

ACID SULFURIC MANS (oleum 20%

ACID SULFURIC REACTIV

NĂMOL SELENIO

CENUŞI PIRITĂ CUPRIFERE

CENUŞI DE PIR CU 52% Fe

ACID FLUOSIL

FLUORURĂ DE SODIU

FLUORURĂ DE A MINIU TEHNICĂ

BIOXID DE SIL COLOIDAL

UTILAJ CHIMIC

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat pulbere — Superfosfat granulat

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL

The obtention and study of hydroacridines. III. The synthesis of some tertiary amides derived from α-, β- and γ-perhydroacrydine 385

E. MAURER, L. DARADICS

Some aspects concerning the sulphatation of highly etoxylated fat alcohols.... 389

D. ZĂVOIANU, O. MAIOR

The structure and reactivity of amides. The synthesis and kinetic study of some amides derived from the phenoxatiine 393

C. BEJAN

The study of the absorption of capillary-active substances on ion-exchanging resins 397

I. BURICATU, S. RAȘEEV

A differential flow reactor with mixing. Characterization by retention type distribution..... 401

A. MARCU, S. ȘERBAN, C. FĂGĂRĂȘANU
E. BELEA, A. FĂCLIERU

The preparation of normal iron molybdate $Fe_2(MoO_3)_4$ by reaction in solid phase 405

C. PĂTROESCU

Spectrophotometric estimations concerning the reaction between In (III) and G. pyronin 409

A. SZABÓ, P. SZENTGYÖRGYI, C. BRATU

Chromatographic radioisotope analysis by automatic collecting of samples.... 413

D. D. ILICA

Gold determination by precipitation with Reineke salt marked with ^{51}Cr.... 417

D. AUSLÄNDER, C. ȘERBAN, I. DĂBALĂ
Z. ANDREI

A ultrasonic precipitation method of $MgCO_3$ 420

A. BENIȘ

Simplified Pitot-Prandtl tubes.... 423

A. CORMOȘ, E. VĂRZARU

New methods for the synthesis and analysis of nickel ferrites..... 429

N. Bărbulescu, F. Potmischil: **The obtention and study of hydroacridines. III. The synthesis of some tertiary amides derived from α-,β - and γ-perhydroacridine.**

The most convenient ways for the synthesis of the N-formyl-, N-acetyl- and N-benzoyl-derivatives of α-, β- and γ-perhydroacridine are described, being established by examination of a series of methods and variants. The obtained compounds are characterized by the melting points and the position of the „Amid *I*"-IR-bands.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7. p. 385
D.C. 547.825.3

E. Maurer, L. Daradics: **Some aspects concerning the sulphatation of highly etoxylated fat alcohols**

The paper discusses the esterification with monohydrated sulphuric acid of the fat alcohols fraction $C_{12} - C_{14}$ and $C_{16} - C^{18}$ etoxylated with 9 to 25 moles of ethylene oxide in view of establishing the manufacturing technology of an equalization auxiliary for wool dyeing with metal-complex dyestuffs 2:1. The composition of the mixture obtained at the esterification is elucidated as well as the applicability of the different analytical methods used for characterizing the mixture.

Rev. Chim. **21**, nr. 7, 1970, p. 389
D.C. 66.094.524:661.725.68

D. Zăvoianu, O. Maior: **The structure and reactivity of amides. The synthesis and kinetic study of some amides derived from the phenoxatiine**

In order to determine the influence of the structure of the organic molecule on its reactivity, a series of amides derived from phenoxatiine are synthesized and their behaviour in the alkaline hydrolysis reaction has been followed.
It has been found in general, that a series of effects of an inductive nature causing modifications in the values of the reaction activation parameters intervene in the alkaline hydrolysis reaction.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 393
D.C. 541.6:547.79:542.932

C. Bejan: **The study of the adsorption of capillary-active substances on ion-exchanging resin**

The capillary-active substances at low concentrations ($10^{-6} - 10^{-3}$ mol/l) displaying a strong reduction action of the mass transfer speed are particularly harmful in the extraction, absorption or distillation processes.
The action of the ion-exchanging resins on the diluted solutions (1.10^{-4}M) of capillary-active substances in view of their retention from these solutions are studied. In the working conditions, a retention degree of the capillary-active substance varying from 2 to 90% has been obtained, the retention being stronger in the case of the ionic capillary-active substances, when a ionic exchange is possible between the resin and the capillary-active ion.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 397
D.C. 661.183.123.

I. Buricatu, S. Raşeev: **A differential flow reactor with mixing. Characterization by retention type distribution**

The behaviour is studied of a laboratory reactor with mixing intended to the study of some reactions which take place at pressures of 1 – 3 at and temperatures up to 500°C, by following the distribution of the retention time. By using an impulse-answer method, one compares the dispersion degree in the reactor with the dispersion in a reactor with perfect mixing as a function of the mixing number of revolutions and the fluid flow which traverses the reactor, by analysing the aspect of the distribution functions of the retention times in the reactor. The conclusion is reached that the presence of some wings with the box improves the dispersion degree, obtaining the extension of the fluid flow field in which the mixing is nearer to the perfect one.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 401
D.C. 66.023

A. Marcu, S. Şerban, C. Făgărăşanu, E. Belea, A. Făclieru: **The preparation of normal iron molybdate $Fe_2(MoO_4)_3$ by reaction in solid phase**

A study has been carried out for obtaining normal iron molybdate by reaction in solid phase between Fe_2O_3 and MoO_3 in a molar ratio of 1:3.
The product resulted following the thermic treatment of the oxide mixture up to 700°C has been characterised by differential thermic and gravimetric thermic analysis, infrared spectroscopy, electronic spin resonance and X-ray diffraction.
The magnetic susceptibility of the oxide mixture $Fe_2O_3 - MoO_3$ before and after the thermic treatment has also been determined.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 405
D.C. 546.776,772

A. Szabo, P. Szentgyörgyi, C. Bratu: **Chromatographic radioisotope analysis by automatic collecting of samples**

An automatic chromatographic installation requiring a minimum of manpower for its operation and supervision is presented.
In the chromatographic column of the installation filled with ion exchanger resin or with other absorbents, the liquid circulates in ascending direction. The feeding system adopted achieves an easy changing of the eluent flow, the automatic stopping of the installation after the passage of a certain eluent volume and eliminates the danger of the liquid being emptied when the installation is stopped.
The fraction collecting is also made automatically by a device controlled by a gamma radiation fascicle produced by a radioactive source closed in a plastic-made flotteur. As the effluent is gradually collected in a siphon, the flotteur rises and at a given level it orders the electronic bloc to bring an empty test tube near the siphon. After the latter is completely filled, the effluent flows in the empty collecting test tube, the flotteur being lowered again at the bottom of the siphon.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 413
D.C. 543.544.6

D. Ausländer, C. Serban, I. Dăbală, Z. Andrei: **A ultrasonic precipitation method of $MgCO_3$**

The authors worked out an ultrasonic precipitation method of the basic magnesium carbonate from the magnesium bicarbonate. The opimal conditions (temperature, ultrasonorisation duration, air bubbling) have been studied in order to obtain a maximum yield. The ultrasonorisation has been carried out by means of a piezoelectric generator and a hydrodynamic whistle.
The way of avoiding the coprecipitation of the colloidal silica present in the magnesium bicarbonate though in a very low percentage has also been followed.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 420
D.C. 546.46,264:534.321.9

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Ф. ПОТМИСКИЛ

Получение и изучение гидроакридинов. III. Синтез ряда третичных амидов производных от α-β и γ пергидроакридина 385

Е. МАУРЕР, Л. ДАРАДИКС

Ряд аспектов при сульфатации жирных спиртов высоко этоксилированных..... 389

Д. ЗЭВОЯНУ, О. МАЙОР

Структура и реактивность амидов. Синтез и кинетическое изучение ряда амидов производных от феноксатиина 393

К. БЕЖАН

Изучение адсорбции капиллярно-активных веществ на ионообменных смолах 397

И. БУРИКАТУ, С. РАШЕЕВ

Дифференциальный поточный смесительный реактор. Характеристика путем распределения темпов удержания 401

А. МАРКУ, С. ШЕРБАН, К. ФЭГЭРЭШАНУ, Е. БЕЛЯ
А. ФЭКЛИЕРУ

Приготовление нормального молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$ путем рекации в твердой фазе..... 405

К. ПЭТРОИЕСКУ

Спектрофотометрическая оценка по реакции между I и (III) и пиронином G..... 409

А. ССАБО, П. СЕНТГЕРГИ, К. БРАТУ

Хроматографические анализы радиоизотопов путем автоматического сбора проб 413

Д. Д. ИЛИКА

Дозирование золота посредством осаждения солью Райнеке маркированого ^{51}Cr. 417

Д. АУСЛЕНДЕР, К. ШЕРБАН, И. ДЭБАЛЭ, З. АНДРЕЙ

Ультразвуковой метод по осаждезема $MgCO_3$..... 420

А. БЕНИШ

Упрощенные трубы Питот-Прандтл 423

А. КОРМОШ,
Е. ВЭРЗАРУ

Новые методы синтеза и анализа ферритов никеля 429

Н. Бэрбулеску, Ф. Потмискил: **Получение и изучение гидроакридинов. III. Синтез ряда третичных амидов производных** от α,-β,иγ **пергидроакридина.**
Описываются наиболее выгодные методы синтеза производных N-формилатов, N-ацетилатов и N-бензоилатов и α,-β, и γ I- пергидроакридина, установленных в результате испытании многочисленных методов и вариантов. Синтетизированные компоненты характеризуются тимпературой плавления и позициями пленок «Амида I» в ультракрасных лучах.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 385
Д.К. 547.835.3

Е. Маурер, Л. Дарадикс: **Ряд аспектов при сульфатации жирных спиртов высоко этоксилированных**
В статье обсуждается эстерификация серной моногидратной кислотой жирных спиртов фракции C_{12} C_{14} и C_{16} C_{18} этоксилированных от 9—25 мол окисью этилена с целью установления производственной технологии для вспомогательного уровнителя по окраске шерсти металлокомплексными красителями 2:1. Выясняется состав смеси полученной при эстерификации и применяемость различных аналитических методов используемых для характеристики смеси.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 389
Д.К. 66.094.524: 661.725.68

Д. Зэвояну, О. Майор: **Структура и реактивность амидов. Синтез и кинетическое изучение ряда амидов производных от феноксатиина.**
С целью выяснения влияния структуры органической молекулы на ее реактивность, синтетизировали ряд производных амидов феноксатиина и наблюдали их поведение в реакции щелочного гидролиза. Констатировали в общем, что в реакции щелочного гидролиза появляется ряд эффектов индуктивного характера, которые вызывают изменение величин параметров активации реакции.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 393
Д.К. 541.6:547.79:542.938

К. Бежан: **Изучение адсорбции капиллярно-активных веществ на ионообменных смолах**
Капиллярно-активные вещества в малых концентрациях (10^{-6} 10^{-3} мол/1) обнаруживая действие сильного понижения скорости перемещения массы очень вредны в процессах экстрагирования, поглощения или дистилляции. В настоящей работе исследуется действие ионообменных смол над разбавленными растворами (1.10^{-4} М) капиллярно-активных веществ, с целью удержания их из этих растворов. В рабочих условиях получили степень удержания капиллярно-активных веществ с вариацией между 2—90%, наиболее сильное удержание появляется в случае капиллярно активных ионных веществ, когда возможен ионообмен между смолой и капиллярно активным ионом.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 397
Д.К. 661. 183. 123

И. Бурикату, С. Рашеев: **Дифференциальный поточный смесительный реактор. Характеристика путем распределения темпов удержания**
Изучается поведение лабораторного смесительного реактора предназначенного для изучения ряда реакции которые происходят при давлении от 1—3 ат, и при температуре до 500°С, путем наблюдения за распределением темпов удержания. Применяя метод импульс-ответ сравнивают степень рассеивания из реактора с рассеиванием в реакторе с совершенным смешиванием, в зависимости от оборотов смешивания и дебитом флюида который проходи через реактор, анализируя аспект функции распределения времени удержания в реакторе. Приходят к заключению что присутствие ряда лопаток солидарных с кассетой улучшает степень рассеивания и достигается расширение области дебита флюида при котором смешивание приближается к совершенному смешиванию

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 401
Д.К. 66.023

А. Марку, С. Шербан, К. Фэгэрэшану, Е. Беля, А. Фэклиеру: **Приготовление нормального молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$ путем реакции в твердой фазе**
В этой работе проводили изучение для получения нормального молибдата железа реакцией в твердой фазе между Fe_2O_3 и MoO_3 с молярным отношением 1: 3. Полученный продукт, после термической обработки смеси окисей до 700°С характеризовался термическим дифференциальным и термическим гравиметрическим анализами, И. К. спектроскопией, электронным резонансом ловильным ершом и диффракцией в лучах X. Определили также и магнитную восприимчивость смеси окисей Fe_2O_3– MoO_3 до и после термической обработки.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 405
Д.К. 546.776,722

А. Ссабо, П. Сендгерги, К. Брату: **Хроматографические анализы радиоизотопов путем автоматического сбора проб**
В работе описывается автоматическая хроматографическая установка которая требует минимальной рабочей силы для ее работы и наблюдения за ней. В хроматографической колонке установки наполненной ионообменной смолой, или другими впитывающими веществами, жидкость движется по восходящем направлении. Принятой системой питания достигается легкое изменение дебита элюента, автоматическая остановка установки после прохождения определенного об ъема элюента и исключение опасности удаления жидкости из колонки после остановки установки. Сбор фракции проводится также автоматически, при помощи аппарата регулируемого пучком радиации гама, производимых радиоактивным источником, закрытым в поплавке из пластмассы. По мере сбора, элюент из плавающего сифона поднимается до определенного уровня, дает команду электронному блоку доставить пустую пробирку напротив сифона. После наполнения сифона жидкость вытекает в пустую пробирку, поплавок опускается вновь на дно сифона.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 413
Д.К. 543. 544.6

Д. Ауслендер, К. Шербан, И. Дэбалэ, З. Андрей: **Ультразвуковой метод по осаждению MgO_3.**
Авторы разрабатывают ультразвуковой метод по осаждению основного углекислого магния. Искали оптимальные условия для получения максимального выхода (температура, продолжительность ультразвука, частота, барботирование с воздухом). Ультразвучность производили пьезоэлектрическим генератором и гидродинамическим свистком. Старались избежать соосаждения колоидального кремнезема находящегося в очень небольшом проценте в бикарбонате магния.

Rev. Chim. 21, 1970, nr. 7, p. 420
Д.К. 546.46,264:534.321.9

INHALT

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL

Gewinnung und Untersuchung der Hydroakridine. III. Synthese einiger, von α-, β- und γ- Perhydroakridin abgeleiteten tertiären Amide 385

E. MAURER, L. DARADICS

Einige Aspekte der Sulfatierung hochäthoxylierter Fettalkohole 389

D. ZĂVOIANU, O. MAIOR

Struktur und Reaktivität der Amide. Synthese und kinetische Untersuchung einiger, von Phenoxathyn abgeleiteten Amide 393

C. BEJAN

Untersuchung der Adsorbtion aktiver Kapillarstoffe auf Ionenaustauschharzen 397

I. BURICATU, S. RAŞEEV

Differentialreaktor im Fliessverfahren mit Mischvorrichtung. Kennzeichnung durch Verteilung der Rückhaltezeiten.... 401

A. MARCU, S. SERBAN, C. FĂGĂRĂŞANU, E. BELEA, A FĂCLIERU

Bereitung des normalen Eisenmolybdats $Fe_2(MoO_4)_3$ durch Reaktion in der soliden Phase 405

C. PĂTROESCU

Spektrophotometrische Bewertung bei der Reaktion zwischen In (III) und Pyronin G 409

A. SZABÓ, P. SZENTGYÖRGYI, C. BRATU

Radioisotopische chromatographische Analysen durch automatische Probenentnahme 413

D. D. ILICA

Bestimmung des Goldes durch Fällen mit Reineke-Salz, das mit ^{51}Cr markiert wurde 417

D. AUSLÄNDER, C. ŞERBAN, I. DĂBALĂ, Z. ANDREI

Ultraschallmethode zur Fällung des $MgCO_3$..... 420

A. BENIŞ

Vereinfachte Pitot-Prandtl-Röhren.. 423

A. CORMOŞ, E. VĂRZARU

Neue Verfahren zur Synthese und Analyse der Nickelferrite 429

N. Bărbulescu, F. Potmischil: **Gewinnung und Untersuchung der Hydroakridine. III. Synthese einiger, von α-, β- und γ-Perhydroakridin abgeleiteten tertiären Amide**

Es werden die vorteilhaftesten Verfahren zur Synthese der N-Formyl-, N-Azetyl- und N-Benzoylderivate des α-, β- und γ-Perhydroakridins beschrieben, die durch die Testung mehrerer Methoden und variianten ermittelt wurden. Die syntherisierten Verbindungen sind durch die Schmelzpunkte und die Stellung. der „*Amid-I*"-IR-Bändern kennzeichnet.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 385
D.K. 547.835.3

E. Maurer, L. Daradics: **Einige Aspekte der Sulfatierung hochäthoxylierter Fettalkohole**

Die Arbeit bezieht sich auf die Esterifizierung der Fettalkohole, Fraktion $C_{12} - C_{14}$ und $C_{16} - C_{18}$ mit monohydrierter Schwefelsäure, die mit 9 bis 25 Mol Äthylenoxyd äthoxyliert wurden. Die Untersuchungen waren darauf ausgerichtet, die Herstellungstechnologie eines zusätzlichen Egalisierungsmittels für die Wollfärbung mit komplexen Metallfarben 2:1 festzulegen. Die Zusammensetzung des, durch die Esterifizierung gewonnenen Gemisches wird bestimmt und die Anwendungsmöglichkeit der verschiedenen analytischen Methoden zur Kennzeichnung des Gemisches erörtert.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 389
D.K. 66.094:524:661.725.68

D. Zăvoianu, O. Maior: **Struktur und Reaktivität der Amide. Synthese und kinetische Untersuchung einiger, von Phenoxathyn abgeleiteten Amide**

Um den Einfluss der Struktur des organischen Moleküls auf dessen Reaktivität zu erläutern, werden einige Reihen von Amiden synthetisiert, die vom Phenoxathyn abgeleitet wurden. Gleichzeitig wird ihr Verhalten bei der alkalischen Hydrolysereaktion verfolgt.
Im allgemeinen wird festgestellt, dass bei der alkalischen Hydrolyse eine Reihe induktiver Wirkungen eintreten, die eine wertmässige Veränderung der Aktivierungsparameter dieser Reaktion zur Folge haben

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 393
D.K. 541.6:547.79:542.938

C. Bejan: **Untersuchung der Adsorbtion aktiver Kapillarstoffe auf Ionenaustauschharzen**

Die aktiven Kapillarstoffe üben in geringer Konzentration ($10^{-6} - 10^{-3}$ Mol/l) eine stark vermindernde Wirkung auf die Geschwindigkeit der Massenübertragung auf. Daher sind sie bei Extraktions-, Adsorbtions- und Destillationsprozesen äusserst schädlich.
Der Verfasser untersucht die Wirkung der Ionenaustauschharze auf verdünnte Lösungen (1.10^{-4} M) aktiver Kapillarstoffe, im Hinblick auf deren Rückhaltung aus diesen Lösungen. Unter Arbeitsbedingungen wurde ein Rückhaltungsgrad der aktiven Kapillarstoffe zwischen 2 und 90% erzielt. Die Rückhaltung ist im Falle der ionischen aktiven Kapillarstoffen stärker, da ein Ionenaustausch zwischen dem Harz und dem aktiven Kapillar-Ion möglich ist.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 397
D.K. 661.183.123

I. Buricatu, S. Raşeev: **Differentialreaktor im Fliessverfahren mit Mischvorrichtung. Kennzeichnung durch Verteilung der Rückhaltezeiten**

Die Verfasser analysieren das Verhalten eines Laborreaktors mit Mischvorrichtung zur Untersuchung von Reaktionen im Druckbereich von 1 – 3 At und Temperaturen bis 500°C, durch Verfolgung der Verteilung der Rückhaltezeiten. Mit Hilfe eines Geber-Ansprech-Verfahrens wird der Dispersionsgrad im Reaktor mit der Dispersion in einem Rekator mit vollkommener Mischung im Verhältnis zur Drehgeschwindigkeit des Mischers und der Durchflussmenge im Reaktor sowie durch die Analyse der Verteilungsfunktionen der Rückhaltezeiten im Reaktor verglichen. Man gelangt zur Schlussfolgerung dass, fest mit dem Gehäuse verbundene Flügel, den Dispersionsgrad verbessern und eine Ausweitung des Durchfluss-Leistungsbereichs bewirken, wodurch die Vermischung sich dem Vollkommenheitsgrad nähert.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 401
D.K. 66.023

A. Marcu, S. Şerban, C. Făgărăşanu, E. Belea, A. Făclieru: **Bereitung des normalen Eisenmolybdats $Fe_2(MoO_4)_3$ durch Reaktion in der soliden Phase**

Es wurde die Bereitung des normalen Eisenmolybdats durch die Reaktion zwischen Fe_2O_3 und MoO_3 in solider Phase im Molarverhältnis 1:3 untersucht.
Das Ergebnis der Wärmebehandlung des Oxydegemisches bis 700°C wurde durch thermodifferentiale und thermogravimetrische Analysen, Infrarotspektroskopie, elektronische Spinreaktion und X-Strahlenbeugung kennzeichnet. Ferner wurde die magnetische Empfindlichkeit des Oxydgemisches $Fe_2O_3 - MoO_3$ vor und nach der Wärmebehandlung bestimmt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 405
D.K. 546.776,722

A. Szabo, P. Szentgyörgyi, C. Bratu: **Radioisotopische chromatographische Analysen durch automatische Probenentnahme**

Es wird eine automatische chromatographische Anlage beschrieben, die in Wartung und Betrieb ein Mindestmass von Bedienung erfordert.
In der chromatographischen Kolonne der Anlage, die mit Ionenaustauschharzen oder mit Adsorbtionsmitteln gefüllt ist, bewegt sich die Flüssigkeit in steigender Richtung. Das verwendete Speisungssystem gestattet eine leichte Veränderung der Durchflussmenge, die automatische Abstellung der Anlage nach dem Durchfluss einer bestimmten Menge und verhindert gleichzeitig die Entleerung der Kolonne nach Abstellen der Anlage.
Die Entnahme der Fraktionen erfolgt ebenfalls automatisch mit Hilfe einer Vorrichtung, die durch die Gammastrahlung einer, in einem Kunststoffschwimmer verschlossenen radioaktiven Quelle ausgelöst wird. In dem Masse wie sich die Flüssigkeit im Siphon sammelt, steigt auch der Schwimmer, um bei einer bestimmten Höhe die Steuerung des elektronischen Blocks auszulösen, um ein neues Reagenzglas vor den Siphon zu schieben. Nach dessen vollständigen Füllung, ergiesst sich die Flüssigkeit in das leere Glas, wobei der Schwimmer in die Ausgangsstellung zurücksinkt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 413
D.K. 543. 544.6

D. Ausländer, C. Şerban, I. Dăbală, Z. Andrei: **Ultraschallmethode zur Fällung des $MgCO_3$.**

Die Verfasser arbeiteten eine Ultraschallmethode zur Fällung basischer Magensiumkarbonate aus Magnesiumbikarbonat aus. Dabei wurden die besten Bedingungen (Temperatur, Dauer der Beschallung, Frequenz, Luftdurchleiten) zur Erzielung eines höchstmöglichen Ertrags bestimmt. Die Beschallung erfolgte durch einen pisoelektrischen Ultraschallgeber und einer hydrodynamischen Pfeife. Auch wurde die Möglichkeit geprüft, die gleichzeitige Fällung der kolloidalen Kieselsäure, die im Magnesiumbikarbonat in einem geringen Prozentsatz vorhanden ist, zu vermeiden.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 420
D.K. 546.46,264:534.321.9

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL

L'obtention et l'étude des hydroacrydines. III. La synthèse de certaines amides tertiaires dérivées de α-, β- et γ-perhydroacrydine 385

E. MAURER, L. DARADICS

Certains aspects à la sulfatation des alcools gras hautement étoxylés..... 389

D. ZĂVOIANU, O. MAIOR

La structure et la réactivité des amides. Synthèse et étude cinétique de certaines amides dérivées de la phenoxatiine.. 393

C. BEJAN

L'étude de l'adsorption des substances capillaire-actives sur des résines échangeurs d'ions 397

I. BURICATU, S. RAȘEEV

Réacteur différentiel en flux avec mélange. Caractérisation par la distribution des temps de rétention 401

A. MARCU, S. ȘERBAN, C. FĂGĂRĂȘANU, E. BELEA A. FĂCLIERU

La préparation du molybdate normal de fer $Fe_2(MoO_4)_3$ par réaction en phase solide..... 405

C. PĂTROESCU

Estimations spectrophotométriques sur la réaction entre In (III) et pyronine G. 409

A. SZABO, P. SZENTGYÖRGYI, C. BRATU

Analyses chromatographiques des radioisotopes par collecte automatique des échantillons 413

D. D. ILICA

Dosage de l'or par précipitation au sel Reineke marqué au ^{51}Cr 417

D. AUSLÄNDER, C. ȘERBAN, I. DĂBALĂ, Z. ANDREI

Méthode ultrasonique de précipitation du $MgCO_3$ 420

A. BENIȘ

Tubes Pitot-Prandtl simplifiés.... 423

A. CORMOȘ, E. VĂRZARU

Nouvelles méthodes de synthèse et d'analyse des ferrites de nickel..... 429

N. Bărbulescu, F. Potmischil: **L'obtention et l'étude des hydroacrydines. III. La synthèse de certaines amides tertiaires dérivées de α-, β- et γ-perhydroacrydine**

Les voies les plus appropriées pour la synthèse des dérivés N-formyl-, N acétyle et N-benzoyl, établies par examination d'une série de méthodes et de variantes, sont décrites. Les composés obtenus sont caractérisés par les points de fusion et la position des bandes „*Amide I*" IR.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 385
C.D. 547.835.3

E. Maurer, L. Daradics: **Certains aspects à la sulfatation des alcools gras hautement étoxylés**

L'article discute l'esterification à acide sulfurique monohydrate des alcools gras fraction $C_{12} - C_{14}$ et $C_{16} - C_{18}$ étoxylés avec 9 – 25 moles oxydes d'éthylène, en vue d'établir la technologie de fabrication d'un auxiliaire d'égalisation pour la teinture de la laine aux colorants métal-complexes 2:1. On élucide la composition du mélange obtenu à l'estérification et l'applicabilité des différentes méthodes analytiques utilisées pour caractériser le mélange.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 389
C.D.66.094.524:661.725.68

D. Zăvoianu, O. Maior: **La structure et la réactivité des amides. Synthèse et étude cinétique de certaines amides dérivées de la phenoxatiine**

En vue d'élucider l'influence de la structure de la molécule organique sur sa réactivité, on a synthétisé une série d'amides dérivées de la phenoxatiine et on suit leur comportement dans la réaction d'hydrolyse alcaline.
On constate en général que dans la réaction alcaline intervient une série d'effets de nature inductive, qui provoquent des modifications des valeurs des paramètres d'activation de la réaction.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 393
C.D. 541,6:517.79:542.928

C. Bejan: **L'étude de l'adsorption des substances capillaire-actives sur des résines échangeurs d'ions**

Les substances capillaire actives à de faibles concentrations ($10^{-6} - 10^{-3}$ mol/l), manifestant une forte action de réduction de la vitesse du transfert de masse sont particulièrement nuisibles dans le processus d'extraction, d'absorption et de distillation.
On étudie l'action des résines échangeurs d'ions sur les solutions diluées (1.10^{-4} M) de substances capillaire-actives, dans le but de les retenir de ces solutions. Dans les conditions de travail, on a obtenu un degré de rétention de la substance capillaire active variant entre 2 et 90%, le rétention étant plus forte dans le cas des substances capillaire-actives ioniques, lorsqu'un échange ionique est possible entre la résine et l'ion capillaire actif.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 397
C.D. 661.183.123

I. Buricatu, S. Rașeev: **Réacteur différentiel en flux avec mélange. Caractérisation par la distribution des temps de rétention**

On étudie le comportement d'un réacteur de laboratoire avec mélange destiné à l'étude de certaines réactions qui ont lieu à des pressions de 1 – 3 at et des températures jusqu'à 500°C, en suivant la distribution des temps de rétention. En utilisant une méthode impulsion-réponse, on compare le degré de dispersion du réacteur avec la dispersion dans un réacteur à mélange parfait, en fonction du nombre de tours du mélange et du débit de fluide qui traverse le réacteur, par l'analyse de l'aspect des fonctions de distribution des temps de rétention dans le réacteur. On parvient à la conclusion que la présence de certains palettes solidaires avec la cassette améliore le degré de dispersion et que l'on obtient l'extension du domaine des débits de fluides, où le mélange se rapproche de celui parfait.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 401
C.D. 66.023.

A. Marcu, S. Șerban, C. Făgărășanu, E. Belea, A. Făclieru: **La préparation du molybdate normal de fer $Fe_2(MoO_4)_3$ par réaction en phase solide**

On a effectué une étude en vue de l'obtention du molybdate normal de fer par la réaction en phase solide entre Fe_2O_3 et MoO_3 en rapport molaire 1:3.
Le produit obtenu à la suite du traitement thermique du mélange d'oxydes jusqu'à 700°C a été caractérisé par analyse thermique différentielle et thermique gravimétrique, spectroscopie en infra-rouge, résonance électronique de spin et diffraction aux rayons X.
On a déterminé également la susceptibilité magnétique du mélange d'oxydes $Fe_2O_3 - MoO_3$ avant et après le traitement thermique.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 405
C.D. 546.776,722

A. Szabó, P. Szentgyörgyi, C. Bratu: **Analyses chromatographiques des radioisotopes par collecte automatique des échantillons**

On présente une installation chromatographique automatique, qui réclame un minimum de main-d'œuvre pour son fonctionnement et surveillance.
Dans la colonne chromatographique de l'installation, remplie de résine échangeur d'ions ou d'autres absorbants, le liquide circule en direction ascendante. Le système d'alimentation adopté réalise le changement facile du débit de l'éluent, l'arrêt automatique de l'installation après le passage d'un certain volume d'éluent et élimine le danger du vidage du liquide de la colonne après l'arrêt de l'installation.
La collecte des fractions s'effectue également de façon automatique, par un dispositif commandé par un faisceau de rayons gamma produit par une source radioactive, fermée dans un flotteur en matière plastique. A mesure que l'effluent est collecté dans un siphon, le flotteur s'élève, et, à un certain niveau, commande au bloc électronique d'apporter une éprouvette vide près du siphon. Après le remplissage complet de celui-ci, l'effluent coule dans l'éprouvette collectrice vide, le flotteur descendant à nouveau au fond du siphon.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 413
C.D. 543.544.6

D. Ausländer, C. Șerban, I. Dăbală, Z. Andrei: **Méthode ultrasonique de précipitation du $MgCO_3$**

Les auteurs élaborent une méthode ultrasonique de précipitation du carbonate basique de magnésium du bicarbonate de magnésium. On a recherché les conditions optimales (température, durée de l'ultrasonorisation, fréquence, barbotage à l'air) en vue d'obtenir le maximum de rendement. L'ultrasonorisation a été effectuée au moyen d'un générateur piézo – électrique et d'un sifflet hydrodynamique.
On a poursuivi en même temps le moyen d'éviter la coprécipitation de la silice collodale, présente dans le bicarbonate de magnésium quoique dans un pourcentage trés réduit.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 7, p. 420
C.D. 546.46,264:534.321.9

ACADEMICIAN COSTIN D. NENIȚESCU

În ziua de 28 iulie 1970 a încetat din viață academicianul Costin D. Nenițescu, strălucit reprezentant al științei-românești.

Născut în București la 15 iulie 1902, C.D. Nenițescu urmează cursurile Liceului «Gheorghe Lazăr» din București. Își desăvîrșește studiile superioare la politehnicile din Zürich și München, unde obține titlu de inginer chimist și de doctor în chimie.

Reîntors în țară, Costin D. Nenițescu este numit asistent la catedra de chimie organică a Facultății de științe din București, iar în 1928, conferențiar de chimie generală la secția de științe naturale a aceleași facultăți. Începînd din anul 1935 și pînă în ultima clipă a vieții, Costin D. Nenițescu și-a desfășurat activitatea ca profesor de chimie organică la Institutul politehnic din București. De asemenea, începînd din anul 1963, a condus Centrul de chimie organică din București.

În decursul întregii sale vieți, Costin D. Nenițescu a desfășurat o neobosită muncă de cercetare științifică în domeniul chimiei organice și o rodnică activitate didactică.

Vasta activitate științifică și tehnică a academicianului Costin D. Nenițescu se bucură astăzi de o înaltă apreciere în viața științifică a țării și pe plan internațional, numele său înscriindu-se în rîndul savanților de renume mondial.

Lucrările sale în domeniul chimiei organice au culminat cu două sinteze fundamentale, cunoscute în literatura de specialitate sub numele de «Sinteze Nenițescu», iar cercetările legate de izomerizarea unor hidrocarburi se înscriu printre cele mai importante contribuții ale savantului la dezvoltarea științei chimice contemporane.

Prin concluziile teoretice, cît și prin aplicațiile practice, lucrările amintite au adus o importantă contribuție la dezvoltarea tehnologiei de obținere a benzinelor cu cifră octanică ridicată.

Un loc cu totul deosebit în cercetările profesorului Nenițescu l-au ocupat clarificarea unor probleme privind teoria stării aromatice și confruntarea cu practica a unor metode de calcul ale chimiei cuantice moderne.

Cercetarea teoretică este completată de o intensă activitate în domeniul tehnico-științific, prin contribuția adusă la dezvoltarea industriei chimice din Republica Socialistă România.

Sub conducerea sa, au fost realizate, prin procedee originale, noi mase plastice, medicamente, antidăunători, intermediari pentru industria chimică ș.a.

Profesor eminent, acad. Costin D. Nenițescu a format, în decursul celor 45 de ani de strălucită activitate didactică, generații de ingineri și specialiști de prestigiu, prezențe active în producție, învățămînt sau cercetare.

Împletind activitatea didactică cu cea științifică, savantul a creat o școală de chimie bine cunoscută și apreciată în întreaga lume.

Rodnica sa activitate s-a concretizat în peste 300 de lucrări științifice, în numeroase invenții brevetate în țară și peste hotare.

Numele său se leagă de elaborarea unor tratate de chimie organică de înaltă ținută științifică, apreciate și traduse în multe țări.

Ca o consacrare a meritelor sale științifice, a fost ales în 1940 membru corespondent al Academiei Române, apoi membru corespondent și membru titular al Academiei Republicii Socialiste România Personalitate proeminentă a științei românești, academicianul C.D. Nenițescu a reprezentat în mod strălucit țara noastră la congrese internaționale și la alte manifestări de prestigiu. Numeroase academii și societăți științifice străine au considerat o cinste alegerea acad. C.D. Nenițescu printre membrii lor.

Participant activ la opera de construire a societății socialiste, C.D. Nenițescu a fost membru al Partidului Comunist Român.

Savant patriot, în calitate de deputat în Marea Adunare Națională, ca membru în organele de conducere ale unor organizații obștești, științifice și culturale, C.D. Nenițescu a luat parte activă la viața publică a țării.

Pentru meritele sale pe tărîm științific, didactic și obștesc, a fost distins cu titlul de «Laureat al Premiului de Stat», «Om de știință emerit», «Profesor emerit», fiind decorat cu înalte ordine și medalii ale Republicii Socialiste România.

Prin încetarea din viață a acad. C.D. Nenițescu, știința din țara noastră pierde pe unul dintre cei mai străluciți și mai devotați slujitori ai ei.

ACADEMIA REPUBLICII
SOCIALISTE ROMÂNIA

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

MINISTERUL INDUSTRIEI
CHIMICE

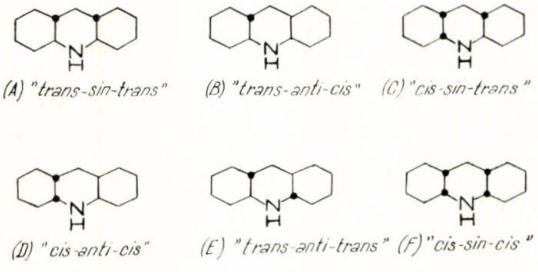
CONSILIUL NAȚIONAL AL CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE

N. Bărbulescu şi F. Potmischil

OBŢINEREA ŞI STUDIUL HIDROACRIDINELOR. III*

Sinteza unor amide terţiare derivate de la α-, β- şi γ-perhidroacridină

Perhidroacridina poate exista sub forma a şase stereoizomeri, patru **(A—D)** avînd toate trei ciclurile în forma „scaun" şi doi **(E şi F)** avînd ciclul piperidinic în forma „baie torsionată" (prin analogie cu perhidroantracenul):



Dintre aceştia, pînă în prezent s-au sintetizat şi caracterizat trei **(A—C)** ** [1, 2], un al patrulea (cel mai probabil **D)** fiind semnalat sub forma N-metilderivatului [2, 3].

Împiedicările sterice constatate la N-acil- şi N-nitrozoderivaţii piperidinelor 2-substituite, 2,6-disubstituite şi ai perhidrochinolinei [4, 5, 6] permit să se prevadă că amidele derivate de la perhidroacridine prezintă, din acest punct de vedere, probleme de stereochimie deosebit de interesante. Pentru studiul detaliat al acestor compuşi autorii şi-au propus să sintetizeze derivaţii N-formilaţi **(I),** N-acetilaţi **(II)** şi N-benzoilaţi **(III)** ai celor trei perhidroacridine cunoscute.

Examinînd o serie de metode de N-acilare, a reieşit că unele metode generale nu conduc în toate cazurile la amidele dorite. Acest fapt a trecut pînă acum neobservat, unii autori descriind drept amide sărurile de perhidroacridiniu ale acizilor respectivi (vezi **IA** şi **IIA).** Amidele respective au putut fi obţinute, totuşi, folosind metode sau variante dintre cele utilizate mai rar.

Astfel, α- şi β-perhidroacridina nu s-au formilat prin refluxare cu acid formic de 90% şi nici prin metoda cu cloral [7]; în schimb, N-formilderivaţii **IA—IC** s-au obţinut surprinzător de uşor, la temperatura camerei, sub acţiunea amestecului de acid formic — anhidridă acetică [8].

În reacţia de acetilare cu anhidridă acetică, α-perhidroacridina se deosebeşte mult de ceilalţi doi stereoizomeri: **IIA** rezultă cu randament mic, împreună cu o cantitate apreciabilă de acetat, în timp ce **IIB** şi **IIC** se obţin practic cantitativ şi aproape puri; **IIA** a putut fi obţinut în mod avantajos cu ajutorul clorurii de acetil, folosind însăşi α-perhidroacridina pentru legarea acidului clorhidric rezultat. Această tehnică s-a dovedit a fi cea mai bună şi pentru sinteza N-benzoil-α-perhidroacridinei **(IIIA).**

Compusul **IIIA** se remarcă printr-un spectru IR neobişnuit: spre deosebire de celelalte opt amide descrise în această lucrare, acesta prezintă două benzi intense în regiunea caracteristică benzilor *„Amidă I"* (fig. 1).

Căutînd o interpretare a acestui fenomen anormal, s-a presupus existenţa, sub formă de amestec, a doi atropizomeri datoraţi unei împiedicări totale a rotaţiei în jurul legăturii N—CO, prin interferenţa grupei CO cu grupele metilen C—4 şi C—5. Compusul s-a dovedit însă unitar atît la cristalizare fracţionată, cît şi la cromatografiere în strat subţire.

În tabela 1 sînt indicate temperaturile de topire ale amidelor sintetizate, comparativ cu unele date existente în literatură.

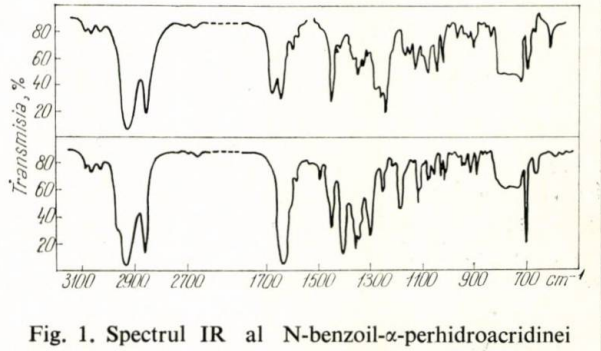


Fig. 1. Spectrul IR al N-benzoil-α-perhidroacridinei (IIIA) şi al N-benzoil-β-perhidroacridinei (IIIB).

* *Nota I*: N. Bărbulescu şi F. Potmischil. În: Rev. Roumaine Chim., **14**, 1969, p. 1 427. Lucrarea apărută în: Tetrahedron Letters, **1969**, p. 2 309 se consideră drept nota a II-a.

** Denumiţi α, β şi, respectiv, γ [1].

Tabela 1

TEMPERATURILE DE TOPIRE ALE AMIDELOR IA – IC, IIA – IIC şi IIIA – IIIC

Amida		Temperatura de topire, (t.t.) °C	
		găsită de autori	indicată în literatură
I	A	94—95*	170—170,5 [9]
	B	69—70	—
	C	113—114	—
II	A	46**	150—160 (desc.) [10, 11]
	B	94—96	—
	C	59	—
III	A	90	ulei [1]; 69—70 [12]
	B	86,5—90	87—89 [1]
	C	***	—

* Visoţkii a atribuit acestui compus t.t. = 170 – 170,5°C [9]. Efectuînd sinteza prin metoda indicată de autor (refluxare cu acid formic), s-a constatat că produsul rezultat nu este IA, ci formiatul α-perhidroacridinei, cu t. = 193 – 194°C, uşor de identificat după absorbţia sa largă, continuă (2 800 – 2 400 cm^{-1}) în I.R., caracteristică ionilor $R_2NH_2^+$. Deoarece pentru formiatul β-perhidroacridinei s-a găsit t.t. = 171 – 172°C, se presupune că Visoţkii a folosit α-perhidroacridină impurificată cu izomer β.

** Tilicenko, Vîsoţkii şi Harcenko au atribuit acestui compus t.t. = 150 – 160°C (desc.) [10, 11]. Ca şi în cazul derivatului formilat, repetînd sinteza în condiţiile indicate de autori, s-a constatat că rezultă o cantitate apreciabilă de acetat de α-perhidroacridină, cu t.t. 188 – 190°C. Deoarece pentru acetatul β-perhidroacridinei s-a găsit t.t. = 160 – 160,5°C, se pare că şi în acest caz autorii au utilizat α-perhidroacridină impurificată cu izomer „β".

Într-o comunicare preliminară (nota II-a) autorii au indicat t.t. = 37,5–38°C, determinată pe o probă mai puţin pură, obţinută după metoda b (vezi partea experimentală).

*** A rezultat ca lichid vîscos, care nu a cristalizat în decurs de mai multe zile.

Partea experimentală

Temperaturile de topire sînt necorectate şi au fost determinate la un microscop „Boëtius" (pentru amide) şi în capilară (pentru formiaţi şi acetaţi).

Spectrele I.R. au fost înregistrate la un aparat „UR-20".

1. *N-formil-α-perhidroacridina* **(IA).** Un amestec format din 7 ml acid formic de 90% şi 16 ml anhidridă acetică s-a încălzit timp de două ore pe baia de apă la 50°C, apoi s-a răcit pînă la temperatura camerei. Din acest amestec s-au luat 4 ml şi s-au adăugat în porţiuni mici, sub agitare, la o soluţie de 5g (26 mmoli) α-perhidroacridină în 40 ml eter anhidru şi s-a lăsat în repaus peste noapte, timp în care s-a evaporat eterul. Reziduul lichid s-a tratat cu 50 ml apă, cînd s-a separat un strat uleios. Amestecul s-a încălzit 10 min la circa 50°C, apoi s-a neutralizat cu bicarbonat de sodiu solid. Stratul uleios s-a solidificat prin neutralizare. După filtrare şi spălare cu multă apă s-au obţinut 4,45 g (rand. 78%) produs brut, cu t.t. 92,5—95°C. După o recristalizare din metanol — apă, t.t. = 94—95°C.

$C_{14}H_{23}NO$ (M = 221,3) N, % calc.: 6,33
N, % găsit: 6,35
I.R. (KBr): 1667 cm^{-1} („Amidă I")

2. *N-formil-β-perhidroacridina* **(IB).** Din 5 g β-perhidroacridină s-au obţinut, conform metodei descrise, 4,83 g (rand. 84%) N-formilderivat brut, cu t.t. = = 68—70°C. După o recristalizare din acetonă t.t. = = 69—70°C.

$C_{14}H_{23}NO$ (M = 221,3) N, % calc.: 6,33
N, % găsit: 6,51
I.R. (KBr): 1 664 cm^{-1} („Amidă I")

3. *N-formil-γ-perhidroacridina* **(IC).** Prin aceeaşi metodă, din 0,5g γ-perhidroacridină s-au obţinut 0,488 g (randament 85%) N-formilderivat, cu t.t. = = 113—114°C. După o recristalizare din metanol-apă t.t. a rămas neschimbată.

$C_{14}H_{23}NO$ (M = 221,3) N, % calc.: 6,33
N, % găsit: 6,24
I.R. (KBr): 1 666 cm^{-1} („Amidă I")

4. *N-acetil-α-perhidroacridina* **(IIA).** *Metoda* **a.** La o soluţie de 72 g (372 mmoli) α-perhidroacridină în 1 200 ml eter s-a adăugat cu picătura, sub agitare şi răcire cu gheaţă, o soluţie de 15 g (190 mmoli) clorură de acetil în 200 ml eter. După adăugare s-a continuat agitarea încă 30 min la temperatura camerei, apoi s-a lăsat în repaus peste noapte. S-a filtrat pentru separarea clorhidratului rezultat, filtratul s-a spălat cu o soluţie apoasă de bicarbonat de sodiu, s-a uscat pe sulfat de magneziu şi s-a îndepărtat eterul, obţinîndu-se 35,2 g (randament 80%) produs brut cu t.t. = 44—45°C. După o recristalizare din acetonă-apă t.t. = 45—46°C.

Metoda **b. (IIA)** a putut fi obţinut şi încălzind 10 g (52 mmoli) α-perhidroacridină cu 5,8 g (57 mmoli) anhidridă acetică, timp de două ore la 110—120°C. În acest caz însă atît randamentul a fost mult mai mic (5,3 g = 43%), cît şi puritatea mai scăzută (t.t. = 37,5—38°C), restul perhidroacridinei găsindu-se sub formă de acetat.

$C_{15}H_{25}NO$ (M = 235,3) N, % calc.: 5,95
N, % găsit: 5,81
I.R. (KBr): 1648 cm^{-1} („Amidă I")

5. *N-acetil-β-perhidroacridina* **(IIB).** S-a obţinut cu randament foarte bun şi la fel de pură atît după metoda **a**, cît şi după metoda **b,** descrise pentru izomerul „α".

După metoda **a**: Din 100,4 g β-perhidroacridină s-au obţinut 61 g (rand. 99%) produs brut, cu t.t. = = 90—92°C.

După metoda **b**: Din 5 g β-perhidroacridină s-au obţinut 5,98 g (rand. 98%) produs brut, cu t.t. = = 90—95°C. După două recristalizări din metanol-apă, t.t. = 94—96°C.

$C_{15}H_{25}NO$ (M = 235,3) N, % calc.: 5,95
N, % găsit: 6,03
I.R. (KBr): 1 645 cm^{-1} („Amidă I")

6. *N-acetil-γ-perhidroacridina* **(IIC).** S-a obţinut după metoda **b.** Din 1g γ-perhidroacridină s-au obţinut 1,2 g (rand. 99%) produs brut, cu t.t. = 57—58°C. După recristalizare din acetonă-apă, t.t. = 59°C.

$C_{15}H_{25}NO$ (M = 235,3) N, % calc.: 5,95
N, % găsit: 6,17
I.R. (KBr): 1645 cm^{-1} („Amidă I")

7. *N-benzoil-α-perhidroacridina* **(IIIA).** La o soluție de 150 g (774 mmoli) α-perhidroacridină în 2 000 ml benzen s-a adăugat cu picătura, la temperatura camerei, sub agitare, o soluție de 60 g (420 mmoli) clorură de benzoil în 300 ml benzen. După adăugare s-a continuat agitarea încă două ore, apoi s-a lăsat în repaus peste noapte. S-a filtrat pentru separarea clorhidratului rezultat. Filtratul s-a agitat timp de o oră, pe baia de apă, la 50—60°C, cu 1 000 ml soluție apoasă 2% de hidroxid de sodiu, s-a spălat de două ori cu apă și s-a îndepărtat benzenul. S-au obținut 92,2 g (rand. 84%) reziduu uleios, care a cristalizat pînă a doua zi, avînd t.t. = 86—88°C. După recristalizare din eter de petrol, t.t. = 90°C.

$C_{20}H_{27}NO$ (M = 297,4) N, % calculat: 4,71
N, % găsit: 4,89

I.R. (KBr): 1 674 cm^{-1} și 1 639 cm^{-1} („Amidă I")

8. *N-benzoil-β-perhidroacridina* **(IIIB).** Un amestec format din soluția a 50 g (258 mmoli) β-perhidroacridină în 1 000 ml benzen și 1 000 ml soluție apoasă 12% de hidroxid de potasiu, răcit cu gheață, s-a tratat dintr-o dată, sub agitare energică, cu o soluție de 70 g (490 mmoli) clorură de benzoil în 300 ml benzen. După 30 min s-a îndepărtat gheața și s-a continuat agitarea încă 1,5 ore la temperatura camerei, apoi o oră pe baia de apă la 50—60°C. După răcire s-a separat stratul benzenic, s-a spălat de două ori cu apă și s-a îndepărtat benzenul. S-a obținut 76 g (rand. 98%) reziduu uleios, care a cristalizat complet în cîteva zile, avînd t.t.=78—83°C. Prin recristalizare din eter de petrol t.t. s-a ridicat la 86,5—90°C. Nu dă depresiune a temperaturii de topire cu un specimen obținut direct dintr-un amestec de α- și β-perhidroacridină (vezi nota I).

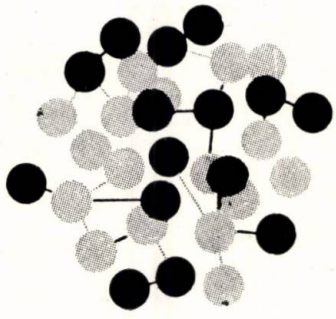
I.R. (KBr): 1 634 cm^{-1} („Amidă I")

9. *N-benzoil-γ-perhidroacridina* **(IIIC).** S-a procedat ca și în cazul izomerului β. Din 0,5 g γ-perhidroacridină s-au obținut 0,76 g (rand. 98%) produs brut, sub formă de ulei vîscos, care nu a cristalizat în curs de cîteva zile. Datorită cantității mici nu s-a purificat și analizat. Spectrul I.R. al produsului brut confirmă structura atribuită.

I.R. (CCl_4): 1 658 cm^{-1} („Amidă I")

Bibliografie

1. Masamune, T. și Wakamatsu, S. În: J. Fac. Sci. Hokkaidô Univ., Ser. III, **5**, 1957, p. 47; Chem. Abstr. **52**, 1958, 11 850 d.
2. Masamune, T., Ohno, M., Takemura, K. și Ohuchi, S. În: Bull. chem. Soc. Japan, **41**, 1968, p. 2 458; Chem. Abstr., **70**, 1969, 10 903f.
3. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Tetrahedron Letters, 1969, p. 5 275.
4. Paulsen, H. și Todt, K. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 3 385.
5. Johnson, R. A. În: J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 3 627.
6. Chow, Y. L. și Colon, C. J. În: Canad. J. Chem., **46**, 1968, p. 2 827.
7. Blicke, F. F. și Chi-Jung-Lu În: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 3 933.
8. Clemo, G. R. și Swan, G. A. În: J. Chem. Soc., 1945, p. 603.
9. Visoțkii, V. I., Dizertație, Irkutsk, 1964.
10. Tilicenko, M. N. și Visoțkii, V. I. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **119**, 1958, p. 1 162.
11. Tilicenko, M. N., Visoțkii, V. I. și Harcenko, V. G. În: Uchenye Zapiski Saratov. Univ., **71**, 1959, p. 159; Chem. Abstr., **55**, 1961, 23 533f.
12. Adkins, H. și Coonradt, H. L. În: J. Am. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 1 563.



CRONICĂ

Prima sesiune de comunicări privind controlul statistic al calităţii produselor şi statistica industrială *

În zilele de 7—9 mai 1970 a avut loc, la Săvineşti, prima sesiune de comunicări, privind probleme de control statistic al calităţii produselor şi de statistica industrială, organizată de Centrul de statistică matematică al Academiei Republicii Socialiste România şi Centrala industrială de fibre chimice-Săvineşti.
La lucrările sesiunii, la care au participat 106 cadre de specialitate din exterior şi 43 de cadre tehnice din uzină, s-au prezentat patru referate de sinteză şi 26 de comunicări elaborate de către 57 de autori.
Comunicările au fost grupate pe trei categorii de probleme:

1. Controlul statistic al calităţii produselor.
2. Fiabilitatea sistemelor.
3. Statistica industrială.

Lucrările prezentate au meritul de a fi rezultate din practica curentă a unităţilor productive şi, prin redarea experienţei acumulate în introducerea şi aplicarea metodelor statistico-matematice, au contribuit la lărgirea sferei de preocupare.
S-a apreciat nivelul ridicat al lucrărilor, cu toate că o parte dintre autori nu au beneficiat de o pregătire de specialitate sistematică şi că lucrările au cuprins o arie vastă a problematicii in multe domenii de activitate.
Ing. D. Niculescu, inspectorul general de stat pentru controlul calităţii produselor, în referatul: „Preocupări actuale privind calitatea şi controlul calităţii" a expus principiile tehnicii contemporane legate de această problemă majoră şi a prezentat, pe lîngă preocupările de perfecţionare a acestei activităţi pe plan internaţional şi naţional, şi unele implicaţii umane, foarte interesante, din acest domeniu.
Acad. O. Onicescu, în referatul: „Reflecţii despre calitate şi controlul ei" a prezentat o retrospectivă a preocupărilor din acest domeniu în ţara noastră, citînd numele unor oameni de ştiinţă care s-au evidenţiat prin munca depusă. A făcut cunoscută activitatea unor organizaţii mondiale, care au ca obiect introducerea şi perfecţionarea metodelor matematice în activitatea de control de calitate, şi a subliniat necesitatea alinierii preocupărilor din ţară cu cele pe plan mondial şi rolul mobilizator în această privinţă a Legii privind asigurarea şi controlul calităţii produselor.
Specialiştii din industria chimică au avut o participare activă la lucrările sesiunii, elaborînd singuri sau în colaborare două referate şi nouă comunicări.

În referatul: „Controlul statistic în industria chimică şi preocupările ministerului pentru introducerea acestuia în practica curentă a unităţilor deproducţie" (G. Deixner), au fost prezentate unele aspecte teoretice şi practice din experienţa, pozitivă şi negativă, acumulată. Au fost făcute propuneri pentru îmbunătăţirea acestei activităţi atît pe plan departamental, cît şi pe plan general. Condiţiile concrete ale introducerii controlului statistic de recepţie a produselor au fost tratate, pe bază de exemple, în referatul „Concepţii moderne în organizarea controlului de calitate la Uzina de fibre sintetice — Săvineşti" (Eugenia Mănescu).

Comunicările: „Aplicarea controlului statistic în faza de recepţie la reţelele de cord, (St. Comănici, Ligia Cojocaru), „Calitatea produsului melana-pale văzută prin prisma controlului statistic" (Viorica Acatrinei, Floarea Ţura), „Analiza regresiei şi a corelaţiei privind caracteristicile fibrei melana" (D. Bostan, L. Curelaru, Mihaela Tătărîm) şi metoda originală „Compararea performanţelor a două sisteme de filare a poliamidei cu ajutorul metodelor statistico-matematice" (D. Iliescu, Gh. Obreja, Georgeta Matache ş.a.) au prezentat rezultatele primelor încercări de aplicare a acestor metode efectuate la Uzina de fibre sintetice—Săvineşti.

Despre preocupările în aplicarea metodelor matematice, ale Combinatului petrochimic-Ploieşti şi a Institutului PETROCHIM, participanţii la sesiune au fost informaţi prin comunicările: „Studiu preliminar de introducere a controlului statistic în procesul de fabricare a polietilenei" (E. Stănescu, A. Cotoagă, N. Calciu), „Program experimental pentru studiu de laborator privind obţinerea polipiperilenei" (D. Nistor, Constanţa Pandele, Gh. Andreescu, M. Corciovei şi Gh. Panaitescu) şi „Optimizarea procesului tehnologic de laborator pentru obţinerea acidului tereftalic " (N. Calciu, C. Andrei). De la institutul IPRAN au fost prezentate comunicările „Folosirea metodelor statistico-probabilistice în analiza sistemelor dinamice din industria chimică„ (I. Grigoriu, M. Tulbure) şi „Analiza statistică a producţiei industriale şi dimensionarea optimă a instalaţiilor şi depozitelor" (Sineta Avram).

Dintre lucrările elaborate de către specialiştii altor sectoare, cu posibilităţi de aplicare în industria chimică, se citează: „Analiza dispersională şi metoda selecţiei din materiale în vrac" (Doina Stoica), „Fişe de control cu sume cumulative" (T. Baron, I. Săcuiu), „Siguranţa de funcţionare a reţelelor electrice de distribuţie industrială" (C. Eftimie, M. Procopiescu, D. Soare), „Fiabilitatea sistemelor coerente" (Maria Postelnicu) şi „Estimarea funcţiilor de determinare" (Al. I. Crişan).
Cu ocazia discuţiilor, în cadrul cărora s-au înregistrat 41 de intervenţii a căror calitate şi competenţă merită o evidenţiere şi s-au făcut unele propuneri organizatorice cu conţinut valoros, a fost remarcat interesul prezentat pentru extinderea rezultatelor obţinute şi, prin aceasta, necesitatea schimbului de experienţă atît prin contacte personale, cît şi prin manifestări organizate.
În concluziile sesiunii, acad. Gh. Mihoc, subliniind ritmul intens al modului de răspîndire a preocupărilor în aplicarea metodelor statistico-matematice în activitatea de organizare superioară a conducerii producţiei, şi-a exprimat speranţa contribuirii acesteia la reducerea decalajului existent faţă de stadiul avansat al aplicării metodelor statistico-matematice din alte ţări.
În acest scop s-au făcut următoarele propuneri:

1. Intensificarea preocupărilor ministerelor, a centralelor industriale şi a institutelor de specialitate pentru introducerea şi aplicarea metodelor statistico-matematice.
2. Organizarea de cursuri de iniţiere şi perfecţionare în studiul statisticii matematice.
3. Editarea unor cursuri de statistică matematică adaptate la necesităţile specifice ale fiecărei ramuri industriale.
4. Introducerea în programa analitică a cursurilor de matematică din institutele de învăţămînt superior, în funcţie de specialitate, de elemente de statistică matematică şi de cercetare operaţională.
5. Familiarizarea elevilor liceelor de specialitate şi ale şcolilor profesionale cu noţiunile elementare ale controlului statistic al calităţii produselor.
6. Studierea posibilităţii de editare a unei publicaţii de specialitate în scopul lărgirii ariei de informare a realizărilor din ţară şi din străinătate.
7. Sprijinirea acţiunilor propuse de participanţii la sesiune, de către Ministerul Învăţămîntului şi Inspectoratul General de Stat pentru Controlul Calităţii Produselor.
8. Permanentizarea unor asemenea întîlniri cu caracter ştiinţific.

Sesiunea a constituit un prilej binevenit de întîlnire a unei categorii, în curs de formare, de specialişti şi de cunoaştere a sectoarelor care au în curs de iniţiere şi de aplicare metode de statistică matematică.
Diversitatea lucrărilor prezentate, participarea la dezbateri, constanţa prezenţei manifestate au evidenţiat interesul, în continuă creştere, a cadrelor de specialitate din diferitele ramuri economice pentru introducerea şi aplicarea metodelor statistico-matematice în practica industrială.
Cele evidenţiate, cu ocazia sesiunii, îndreptăţesc speranţa continuării acestei activităţi de mare importanţă în perfecţionarea metodelor de organizare superioară a conducerii producţiei.

* Referatele şi comunicările prezentate vor fi editate de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Comenzile vor fi transmise direct centrului. Preţul lei 40.

△ △ △

E. Maurer și L. Daradics

UNELE ASPECTE LA SULFATAREA ALCOOLILOR GRAȘI ÎNALT ETOXILAȚI

Este cunoscut că alcoolii grași cu lungimea catenei de 12—18 atomi de carbon, la care s-au adiționat între 9 și 25 moli oxid de etilenă și care au fost esterificați cu acid sulfuric și neutralizați, au proprietăți bune de egalizare la vopsirea lînii cu coloranți metalcomplecși 2 : 1 [1].

În cele ce urmează se vor prezenta unele aspecte întîlnite în decursul cercetării efectuate în vederea stabilirii unei tehnologii adecvate de fabricare a alcoolului gras etoxilat și sulfatat, denumit pe scurt eter sulfat.

Procesul tehnologic cuprinde următoarele faze:

1. Adiția oxidului de etilenă la alcoolul gras (etoxilarea).

2. Esterificarea compusului etoxilat cu acid sulfuric (sulfatarea) și neutralizarea esterului acid cu hidroxid de sodiu.

3. Îndepărtarea excesului de sulfat de sodiu din produsul neutralizat, în vederea obținerii unui egalizator lichid și stabil la depozitare.

Dacă prima fază de etoxilare nu prezintă probleme, sulfatarea compusului etoxilat, la care s-au adiționat mai mult decît 9 molecule oxid de etilenă ($n > 9$), prezintă în schimb o serie de aspecte particulare. Literatura de specialitate tratează, în general, sulfatarea alcoolilor grași jos etoxilați ($n = 2{,}4$) [2—6] și mai puțin esterificarea compușilor mai înalt etoxilați [7].

Încercările de sulfatare s-au executat în condiții analoage celor folosite la esterificarea alcoolilor grași simpli, lucrîndu-se cu acid sulfuric monohidrat.

Alcoolii grași sintetici * fracțiunea C_{12}—C_{14} etoxilați în instalația industrială a uzinei, care au servit drept materie primă la sulfatare, sînt caracterizați prin valorile analitice prezentate în tabela 1. Proprietățile alcoolului C_{16}—C_{18} (tip ALFOL CONDEA R. F. a Germaniei) etoxilat la $n = 22$ sînt arătate în aceeași tabelă.

Cifra de apă, adică ml soluție de fenol 2% care sînt necesari titrării pînă la apariția tulburelii unei soluții de 0,5 g produs neionic dizolvat în 5 ml alcool etilic 98% [8] și punctul de tulburare, adică temperatura în °C, la care se tulbură prin încălzire o soluție formată dintr-un gram de substanță neionică în 100 ml soluție 10% clorură de sodiu [9], caracterizează lungimea catenei etoxilate.

Conținutul în polietilenglicol (PEG) se determină printr-o extracție selectivă, folosind un sistem binar de solvenți, ca acetat de etil și soluția saturată de clorură de sodiu [10] ; în primul solvent se extrage alcoolul etoxilat, în al doilea polietilenglicolul, care apoi se dozează gravimetric prin precipitare cu acid fosfowolframic și clorură de bariu [11].

Tabela 1

ALCOOLII GRAȘI ETOXILAȚI FOLOSIȚI LA SULFATARE

Alcool gras	Grad de etoxilare, n	Indice de refracție, ^nD 50°C	Cifra de apă, ml	Punct de tulburare, (în sol. 10% NaCl), °C	Conținut în PEG, %
12—14	9	1,4491	17,20	50	9,6
	15	1,4526	20,65	72	12,4
	20	1,4541	21,50	77,5	15,2
	25	1,4560	21,85	78,5	17,1
16—18	22	1,4551	24,10	75	18,6

Produsele polietoxilate reprezintă un amestec de omologi cu grade de etoxilare diferite, n reprezentînd numărul mediu de moli de oxid de etilenă aditionați.

Distribuția produselor din agentul neionic urmează destul de corect legea lui Poisson [12].

Materia primă supusă reacției de sulfatare are, deci, următoarea compoziție complexă:

$$a\%\ R\text{—O—}(CH_2\text{—}CH_2O)_n\text{—H}$$

și:

$$b\%\ HO\text{—}(CH_2\text{—}CH_2\text{—O})_m\text{—H}$$

unde $n \sim$ m, iar b variază în cazul de față între 10 și 19% ($a + b = 100\%$).

Este, deci, de așteptat ca în cazul reacției de sulfatare să se adiționeze acidul sulfuric la OH-ul alcoolului etoxilat, precum și la hidroxilul polietilenglicolului, formînd mono- sau/și diesterul respectiv.

Primele încercări de sulfatare a alcoolului gras C_{12}—C_{14} etoxilat la $n = 25$, realizate prin picurarea a 4 moli acid sulfuric monohidrat în alcoolul etoxilat, sub agitare, la 70°C, în vederea stabilirii condițiilor reacției (temperatură, timpul de postreacție), arătate în tabelele 2 și 3, au scos la iveală dificultatea de a se caracteriza analitic amestecul de reacție obținut. Prin titrarea (metoda EPTON) [13] esterului anionactiv format cu o soluție de clorură de dimetildodecilbenzilamoniu în sistem bifazic apă-cloroform (denumit substanță activă, respectiv Sa) și prin calcularea gradului de sulfatare (η SO_3), care este raportul dintre alcoolul etoxilat care s-a esterificat și alcoolul

* Alcooli grași sintetici proveniți din hidrogenarea acizilor grași sintetici obținuți din oxidarea hidrocarburilor parafinice.

Tabela 2

VARIAȚIA TRIOXIDULUI DE SULF ADIȚIONAL ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE POSTREACȚIE
ALCOOL $C_{12} - C_{14}$ ETOXILAT $N = 25$ ȘI SULFATAT CU 4 MOLI ACID SULFURIC, REACȚIA 20 MIN, TEMPERATURĂ 70°C

Postreacție, min	Esterul acid			η SO_3
	I_A mg. KOH/g	% SO_3 legat	Sa, %	
0	211	5,09	87,5	107,2
10	213	5,07	87,2	107,0
30	213	4,78	82,3	101,0
50	213	4,56	78,2	96,0
70	213	4,37	75,0	92,0

Tabela 3

STABILITATEA ÎN TIMP A ESTERULUI ACID
ALCOOL $C_{12} - C_{14}$ ETOXILAT $N = 25$ ȘI SULFATAT CU 4 MOLI ACID SULFURIC, REACȚIA 20 MIN, TEMPERATURA 70°C

Postreacție, min	Analizat după o depozitare de ore	Esterul acid	
		I_A mgKOH/g	% SO_3 legat
0	Imediat	226	5,06
	3	224	5,23
50	Imediat	231	4,50
	3	225	4,40

etoxilat total folosit în reacție se obțin randamente de peste 100%, astfel:

$$\eta SO_3 = \frac{G \times Sa}{100} \cdot \frac{M_{etox}}{M_{sulf}}$$

în care:

G reprezintă greutatea amestecului format din 100 g alcool etoxilat și cantitatea corespunzătoare de acid sulfuric, g;
Sa — substanța activă determinată după metoda EPTON și calculată cu echivalentul alcoolului etoxilat sulfatat, %;
M_{etox} — greutatea moleculară a alcoolului etoxilat;
M_{sulf} — greutatea moleculară a alcoolului etoxilat sulfatat.

Neconcordanța s-ar putea explica prin participarea în reacția analitică de titrare după EPTON și a PEG (parțial) disulfatat. În acest caz, expunerea rezultatului analizei ca substanță activă, adică alcoolul gras etoxilat și sulfatat, cu un echivalent bine determinat, nu este justă. De aceea s-a trecut la exprimarea rezultatului analitic ca „% SO_3 legat organic" (sub formă de ester), ținînd cont că un mol de clorură de dimetildodecil-benzil-amoniu reacționează cu un mol de trioxid de sulf legat sub formă de ester. Acest fel de exprimare nu este legat de cunoașterea echivalentului amestecului format din alcoolul etoxilat sulfatat și PEG mono- și disulfatat.

Din primele încercări de sulfatare (tabela 1 și 2) au rezultat următoarele:

a) temperatura optimă de reacție este de aproximativ 70°C; sub această temperatură amestecul de reacție este prea vîscos și nu mai poate fi omogenizat în condiții optime. O temperatură mai ridicată nu este indicată. De la sulfatarea alcoolilor grași neetoxilați, se cunoaște că ridicarea temperaturii micșorează randamentul și produce o colorare a produselor reacției;

b) postreacția trebuie să fie scurtă, deoarece, în caz contrar, se micșorează randamentul de esterificare;

c) esterul acid obținut se poate considera stabil numai 1—2 ore, deci trebuie analizat și neutralizat imediat. Creșterea procentajului SO_3 legat în cazul amestecului de reacție analizat după 3 ore de la terminarea reacției se explică prin faptul că reacția s-a mai perfectat în timpul depozitării produsului.

Pentru a clarifica comportarea polietilenglicolului în reacția de sulfatare, s-au supus PEG cu greutatea moleculară 1 600 ($n = 36$) 1 000 ($n = 22,3$) și 600 ($n = 13,2$) reacției de esterificare cu acid sulfuric, în condiții identice de reacție aplicate alcoolilor etoxilați. Din esterul neutralizat s-a determinat partea rămasă nesulfatată (nes.) prin reținerea părții sulfatate pe un schimbător de ioni (Vionit CS-3, pentru a trece partea sulfatată sub formă acidă și Zeolit FF pentru reținerea esterilor sulfurici acizi) și precipitarea părții nesulfatate cu acid fosfowolframic și clorură de bariu [11]. Din această valoare a părții nesulfatate s-a calculat apoi gradul de sulfatare (η nes.) Totodată s-a analizat și amestecul de reacție după metoda EPTON.

Rezultatele obținute și prezentate în tabela 4 arată următoarele:

1. PEG se esterifică în condiții identice și cu randamente asemănătoare alcoolilor etoxilați. Se poate admite că vitezele de reacție sînt practic identice.

b. Folosind un exces mare de acid (~3moli) reacționează și al doilea hidroxil al PEG. Făcînd un calcul pe baza indicelui de aciditate al produsului după esterificare, ținînd cont de partea nesulfatată rămasă, rezultă că la sulfatarea PEG $n = 22,3$ cu 2 moli acid sulfuric, 18% din PEG rămîne neesterificat, restul de 82% transformîndu-se în monoester, iar la sulfatarea cu 3 moli acid, aproximativ 1/2 din PEG trece în diester (pe lîngă 10% rămas neesterificat).

c. Analiza esterului format după metoda EPTON nu este aplicabilă. În cazul PEG $n = 36$ metoda detectează aproximativ 3/4 din esterul prezent, pentru

Tabela 4

SULFATAREA POLIETILENGLICOLULUI
CONDIȚII: 20 MIN REACȚIE, 10 MIN POSTREACȚIE, 70°C

Exp.	n	$\frac{\text{acid}}{\text{PEG}}$ moli	Esterul acid		nes. %	η nes.
			I_A mgKOH/g	% SO_3 legat		
1	36	2	104	2,24	—	—
2	22,3	3	199	0,92	7,2	90,0
3	22,3	2	154	1,13	14,9	82,0
4	13,2	3	283	0,00	9,8	81,5

Tabela 5

SULFATAREA ALCOOLULUI $C_{12} - C_{14}$ ETOXILAT LA $N = 9$, 15, 20 ŞI 25 CU CANTITĂŢI DIFERITE DE ACID SULFURIC
REACŢIA: 20 MIN, POSTREACŢIA 10 MIN, TEMPERATURA 70°C

Exp.	n	$\frac{\text{acid}}{\text{etoxilat}}$ moli	Ester acid		Ester neutralizat			η nes.	η SO_3
			I_A mgKOH/g	% SO_3 legat	% SO_3 legat	% SO_3 scindat	nes. %		
5	9	3	316	7,76	4,51	—	5,2	81,4	86,2
6	15	3	242	6,14	3,43	—	6,7	85,0	88,7
7	15	2	165	6,05	4,16	4,59	13,5	75,7	79,7
8	15	1,5	125	5,03	3,83	4,05	24,1	61,4	63,5
9	20	3	188	5,30	2,69	—	—	—	91,3
10	25	4	233	5,34	3,48	—	6,8	85,3	127,0
11	25	3	174	4,48	2,22	2,13	8,6	78,8	89,0
12	25	2	112	3,85	1,66	1,56	12,0	68,0	80,6
13	25	1,5	93	3,49	1,72	1,58	13,4	68,5	63,0

PEG cu $n = 22,3$ se găseşte pînă la 1/5 din esterul format, iar PEG $n = 13,2$ sulfatat nu mai reacţionează deloc.

Aceasta înseamnă că metoda EPTON se aplică corect la etersulfaţii cu $n = 9$ şi 15 (cînd se determină numai alcoolul etoxilat sulfatat propriu-zis) şi cu erori în cazul etersulfaţilor cu $n = 20$—25, cînd valorile obţinute pentru alcoolul etoxilat sulfatat propriuzis sînt mărite din cauza reacţiei parţiale şi a PEG sulfatat.

Cunoscînd, deci, comportarea PEG în reacţia de esterificare s-au putut interpreta rezultatele obţinute la sulfatarea alcoolilor C_{12}—C_{14} şi C_{16}—C_{18} etoxilaţi la $n = 9$, 15, 20 22 şi 25.

La esterul acid obţinut s-a determinat indicele de aciditate (mg KOH/g) şi % SO_3 legat prin titrarea după EPTON, şi apoi s-a neutralizat cu soluţie de hidroxid de sodiu 25%.

La esterul neutru s-au determinat % SO_3 legat (după EPTON), % SO_3 scindabil, legat sub formă de ester şi partea nesulfatată, prin separarea cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Determinarea % SO_3 scindabil se bazează pe hidroliza acidă a esterului sulfuric (refluxare 1—2 ore cu acid sulfuric 1 N) şi retitrarea cu hidroxid de sodiu 1 N a bisulfatului de sodiu format în urma scindării [14]. Prin această metodă se determină tot trioxidul de sulf legat organic (de alcoolul etoxilat şi de PEG), spre deosebire de prima metodă după EPTON, la care reacţionează cantitativ numai compusul pe bază de alcooli etoxilaţi, iar PEG sulfatat, în funcţie de lungimea lanţului reacţionează numai parţial. Randamentul s-a exprimat în η nes. (pe baza analizei de nes.) şi η SO_3. Din rezultatele obţinute şi prezentate în tabelele 5 şi 6 se pot trage următoarele concluzii:

a. Alcoolii graşi etoxilaţi ($n = 9$—25) se esterifică cu acid sulfuric în condiţiile folosite în mod normal la sulfatarea alcoolilor graşi obişnuiţi, obţinîndu-se grade de sulfatare globale de 65—85%. Se consideră favorabil raportul de 3 moli acid pentru 1 mol etoxilat.

b. Amestecul de reacţie, obţinut în cazul folosirii a 3 moli de acid, conţine, pe lîngă alcoolul etoxilat sulfatat, şi polietilenglicolul mono- şi diesterificat (ceea ce rezultă dintr-un calcul pe baza nes.-ului şi I_A determinat experimental, precum şi din faptul că η $SO_3 > \eta$ nes. pentru produsele cu $n > 15$).

c. Analiza amestecului de reacţie după metoda EPTON este aplicabilă cu erori minime numai pentru alcoolii etoxilaţi cu $n \leqslant 15$. Pentru $n = 20$—25 se găsesc valori mai mari pentru % SO_3 legat organic decît ar corespunde la alcoolul etoxilat sulfatat. Erorile în plus provin din reacţia parţială a PEG mono- şi disulfatat (compusul disulfatat consumînd doi echivalenţi din reactivul cationic). Valoarea % SO_3 legat este mai mică decît valoarea % SO_3 scindat pentru compuşii cu $n \leqslant 15$, deoarece în primul caz metoda nu detectează PEG esterificat. Pentru compuşii cu $n = 25$ valorile sînt destul de apropiate.

Valoarea $\eta SO_3 = 127\%$ (experienţa 10) se aplică prin cantitatea de PEG disulfatat format în cazul raportului mare de acid/alcool folosit.

Din cauza complexităţii amestecului de reacţie (ţinînd cont şi de faptul că un compus etoxilat definit ca $n = 20$ conţine de fapt o serie omoloagă de produse etoxilate cu n cuprins între 15 şi 25), diferite metode analitice aplicate nu dau rezultatele identice.

Neutralizarea esterilor acizi s-a făcut prin introducerea lor în porţiuni, sub agitare, într-o soluţie de hidroxid de sodiu. Etersulfaţii neutralizaţi pe bază de alcool C_{12}—C_{14} sînt paste fluide, spumante, care prin depozitare se separă în două faze. Produsele neutralizate pe bază de alcooli C_{16}—C_{18} sînt paste foarte consistente, care, din cauza viscozităţii lor mari nu se stratifică.

Tabela 6

SULFATAREA ALCOOLULUI $C_{16} - C_{18}$ ETOXILAT LA $N = 22$ CU CANTITĂŢI DIFERITE DE ACID SULFURIC
REACŢIA: 20 MIN, POSTREACŢIA 10 MIN, TEMPERATURA 70°C

Exp.	$\frac{\text{acid}}{\text{etoxilat}}$ moli	Ester acid		Ester neutralizat			
		I_A mgKOH/g	% SO_3 legat	% SO_3 legat	nes. %	η nes.	η SO_3
14	4	241	4,78	1,93	—	—	102,5
15	3	192	5,17	1,38	3,6	81,3	97,5
16	2	123	4,32	1,19	7,5	64,8	76,4

Tabela 7

SALIFIEREA ALCOOLILOR $C_{12} - C_{14}$ ȘI $C_{16} - C_{18}$ ETOXILAȚI ȘI SULFATAȚI, DUPĂ NEUTRALIZARE ȘI DILUARE CU APĂ (100%)

Exp	n	$\frac{\text{acid}}{\text{etoxilat}}$ moli	Faza superioară		Faza inferioară	
			% gr.	% SO_3 legat	% gr.	Na_2SO_4, %
5	9	3	65	3,60	35	25,4
6	15	3	59	3,43	41	27,8
9	20	3	61	2,69	39	27,7
11	25	3	68	2,16	32	24,2
15	22	3	66	3,12	34	14,5

De altfel, esterul acid de la alcoolul C_{16}—C_{18} etoxilat este deja un produs extrem de vîscos, care prezintă mari greutăți la amestecare în faza de neutralizare.

Etersulfații neutralizați au o tendință pronunțată de a separa prin salifiere din soluție proprie bogată în electrolit, respectiv în sulfat de sodiu. Prin diluarea neutralizatelor inițiale cu 100—200% apă (pentru a-și reduce viscozitatea neutralizatelor) și menținerea unui timp scurt la 30—70°C (70°C pentru etersulfați pe bază de alcool C_{16}—C_{18}) ele separă în două faze:

a. Faza superioară de etersulfat concentrat, practic lipsită de sulfat de sodiu.

b. Faza inferioară, formată dintr-o soluție de 10—28% sulfat de sodiu și practic lipsită de etersulfat.

În tabela 7 sînt înscrise rezultatele obținute prin diluarea neutralizatului inițial cu 100% apă; se arată raportul procentual din care rezultă cele două faze, % SO_3 legat pentru faza de ester și conținutul în sulfat de sodiu pentru faza inferioară.

Faza superioară concentrată se prezintă sub forma unei soluții limpezi, gălbuie, care poate fi diluată la o concentrație convenabilă.

În faza superioară de etersulfat concentrat nu se poate determina sulfatul de sodiu prin metoda gravimetrică ca sulfat de bariu din cauza acțiunii de dispersare — solubilizare a substanței tensioactive. Aplicînd o metodă potențiometrică de titrare a ionilor de sulfat cu azotatul de plumb într-un sistem redox de fero și fericianură de potasiu [15], s-au găsit 1—2% sulfat de sodiu în etersulfatul concentrat.

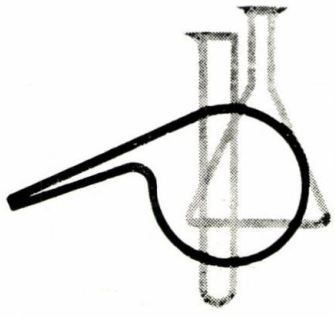
Faza inferioară de sulfat de sodiu conține în medie sub 0,1 % SO_3 legat organic.

Concluzii

Prin lucrările efectuate s-au stabilit condițiile de sulfatare, de neutralizare și de separare a sulfatului de sodiu al alcoolilor C_{12}—C_{14} etoxilați (preferabil față de C_{16}—C_{18}, care produce greutăți tehnologice din cauza viscozității mari a esterului concentrat) și s-a elucidat, în general, compoziția amestecului de reacție obținut.

Bibliografie

1. * * * Referatul 16678 al Laboratorului central coloristic — București.
2. Gilbert, F. F. Sulfonation and Related Reactions, Interscienc Publishers, New York 1965.
3. Lindner, K. Tenside — Textilhilfsmittel — Waschrostoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b. H Stuttgart, 1964.
4. Gilbert, F. F. și Veldhuis, B. În: J. Amer. Oil Chemist's Soc., **36**, 208, 1959, p. 352.
5. * * * Brevet german 96.533. În: [3], **1**, p. 920.
6. Schönfeld, N. Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxydes Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1959, p.312.
7. Bisline M.; Stirton P.; Weil K.; și Maurer E. În: J. Amer. Oil. Chemist's Soc. **34**, 1957, p. 516, În: [3], **I**, p. 678.
8. Yutaka A.; și Tanaka H. Sec. Congres. Surface Activity, **IV**, 1957, p. 132.
9. * * * ISO/TC 91. În: [12].
10. Malkemus I.D. În: Amer. Oil Chemist's Soc. **34**, 1957, p. 342.
11. Fette, Seifen, În: Anstrichmittel, **61**, 1959, p. 930.
12. Anastasiu S.; Jelescu E. Detergenți și alți agenți de suprafață. Ed. tehnică, 1968, p. 316.
13. Hummel, D. Analyse der Tenside, Karl Hanser Verlag, München, 1962, Bd. 1, p. 187.
14. Rosen, M. și Goldschmidth H_a: Systematik Analysis of surface-active agents, Interscience Publishers Ltd. New York, 1960, p. 201.
15. Crabb, N. și Persinger, H. În: J. Amer. Oil. Chemist's Soc. **44**, 1967, p. 229.



D. Zăvoianu și O. Maior

STRUCTURA ȘI REACTIVITATEA AMIDELOR

SINTEZA ȘI STUDIUL CINETIC AL UNOR AMIDE DERIVATE DE LA FENOXATIINĂ

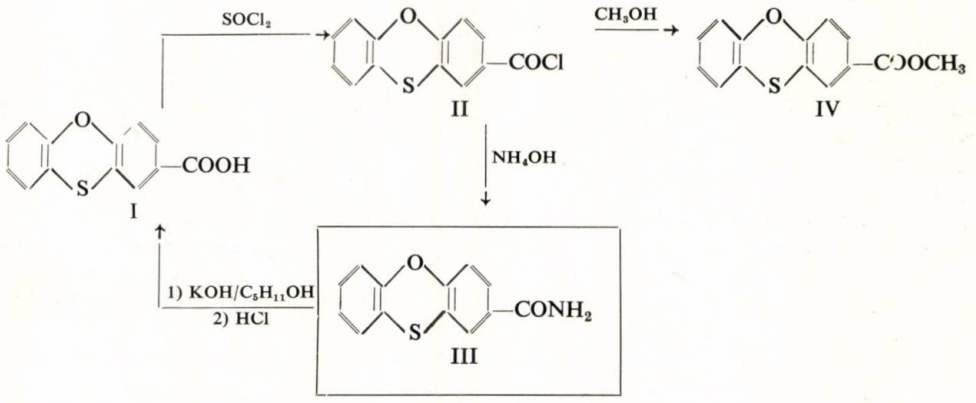
Într-o serie de cercetări anterioare [1—4], s-au urmărit proprietățile fizico-chimice și biologice la derivații fenoxatiinei comparativ cu derivații de la fenoxatiin-10,10-dioxid.

Pe de altă parte, s-a studiat comportarea în reacția de hidroliză alcalină [5—7] a unor amide aromatice derivate de la fenilacetamida substituită cu unul sau mai mulți substituenți, stabilind existența unor efecte de natură sterică, ca efectul de volum sau de inhibare sterică a solvatării, care se manifestă în cursul reacției.

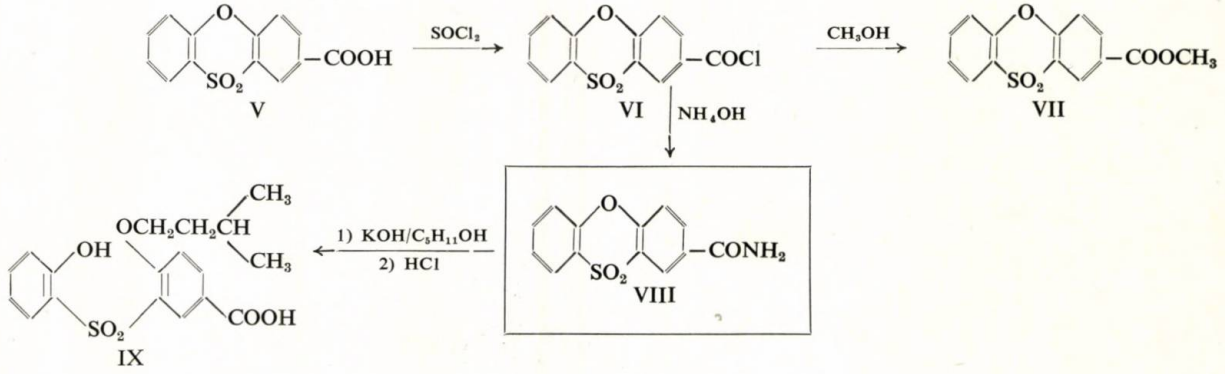
Continuînd cercetările asupra relațiilor dintre structura și reactivitatea amidelor, în lucrarea de față se prezintă sinteza și studiul cinetic al unor amide derivate de la fenoxatiină.

Prin tratarea 2-carboxifenoxatiinei (I) cu clorura de tionil se obține clorura acidă (II) care, sub acțiunea hidroxidului de amoniu, duce la 2-carbamidofenoxatiina (III). Această clorură acidă a mai fost caracterizată și prin reacția cu MeOH, dînd 2-carbometoxifenoxatiina (IV).

Prin hidroliza alcalină a amidei (III) cu hidroxid de potasiu în alcool izoamilic rezultă din nou acidul (I):

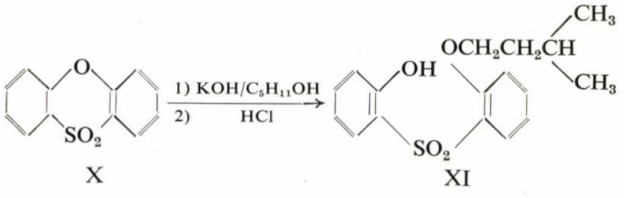


În mod analog, pornind de la 2-carboxifenoxatiinil-10,10-dioxid (V) se obțin clorura acidă (VI), esterul metilic (VII) și 2-carbamidofenoxatiinil-10, 10-dioxidul (VIII):



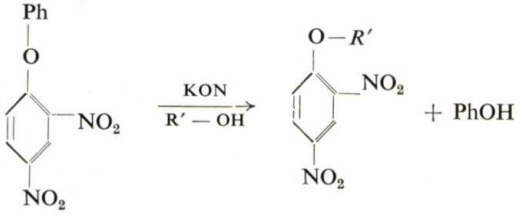
Oxidarea heteroatomului de sulf din nucleul fenoxatiinei are ca efect modificarea profundă a reactivității acestui heterociclu, astfel că amida (VIII) prezintă o comportare diferită de cea amidei (III) în reacția de hidroliză alcalină. Într-adevăr, în loc să se obțină acidul (V), în reacția de hidroliză alcalină, rezultă 2-hidroxi-2′-izopentoxi-5′-carboxidifenilsulfona (IX).

În condiții asemănătoare de reacție, fenoxatiin-10, 10-dioxidul (X) se transformă în 2-hidroxi-2'-izopentoxidifenilsulfonă (XI), rezultat concordant cu ultimele cercetări din literatură [8] referitoare la scindarea legăturii eterice din (X) sub influența KOH, în prezența unor alcooli inferiori. Datorită grupării sulfonice din (X), respectiv (VIII), nucleul benzenic legat prin puntea oxidică este activat în momentul atacului nucleofil al ionului oxidril:



X XI

Deosebit de interesantă este structura acidului (IX), în sensul stabilirii nucleului benzenic în care apare gruparea izopentoxi după reacția de hidroliză alcalină a amidei (VIII). Cercetările lui O g a t a și O k a n o [9] au dovedit că, în cazul cînd în unul din nucleele benzenice ale difenileterului se găsesc grupe atrăgătoare de electroni în pozițiile 2, 4, are loc reacția de transeterificare, facilitîndu-se scindarea legăturii C—O ceea ce este în concordanță cu structura atribuită de autori pentru compusul (IX):



Partea experimentală

2-Carboxifenoxatiina (I)

Substanța a fost obținută prin aplicarea reacție King [1] asupra 2-acetilfenoxatiinei, p.t. = 246—247°C

Clorura de 2-fenoxatiinoil (II)

Se adaugă 35 ml clorură de tionil la 10 g 2-carboxifenoxatiină și se încălzește pe baie de apă pînă la trecerea acidului în soluție.

Se îndepărtează mai întîi la presiunea ordinară, apoi la vid clorura de tionil în exces. Solidul obținut se recristalizează din benzină de extracție. Cristalele aciculare galbene formate au p.t. 114—115°C. Substanța este stabilă la aer. Prin fierbere cîteva minute cu acid acetic diluat se transformă cantitativ în (I).

Analiza pentru $C_{13}H_7O_2SCl$ (M = 262,71)
calculat S, % 12,20
găsit S, % 12,02
Spectru IR (CS_2) (4H) 760 cm^{-1} (2H) 820 cm^{-1} (C = 0) 1 765 cm^{-1}

2-Carbamidofenoxatiina (III)

7 g clorură acidă (II) se introduc în porțiuni sub agitare în 100 ml hidroxid de amoniu concentrat. Amida depusă se spală pe filtru cu apă, apoi se recristalizează din etanol. Se obțin cristale albe cu p.t. 194—195°C, cu un randament de 94%. Prin hidroliza alcalină în mediu de alcool izoamilic se obține acidul (I).

Analiza pentru $C_{13}H_9O_2SN$ (M = 243,28)
calculat S, % 13,02 N% 5,70
găsit S, % 13,05 N% 5,76
Spectru I.R. (KBr) (4H) 755 cm^{-1} (2H) 840 cm^{-1} (C = 0 amidic) 1 665 cm^{-1}

2-Carbometoxifenoxatiina (IV)

Prin tratarea clorurii acide (II) cu exces de metanol se obține esterul (IV), cu randament aproape cantitativ, p.t. = 107—108°C. Punctul de topire mixt cu o probă autentică [1] nu arată depresiune. Spectrul I.R. este superpozabil.

2-Carboxifenoxatiinil-10,10-dioxidul (V)

A fost sintetizat prin reacția King pornind de la 2-acetil-fenoxatiinil-10,10-dicxid [1]. P.t. 278—279°C.

Clorura de 2-fenoxatiinoil-10,10-dioxid (VI)

15 g 2-carboxifenoxatiniil-10,10-dioxid se tratează cu 40 ml $SOCl_2$ și se prelucrează exact ca în cazul clorurii acide (II).

Prin recristalizare din benzină de extracție sau mai bine din benzen anhidru se obțin cristale albe cu p.t. 157°C. Randament 93%. Se poate păstra mult timp la aer fără să aibă loc reacția de hidroliză. Prin încălzire în acid acetic diluat trece în cîteva minute cantitativ în acidul (V).

Analiza pentru $C_{13}H_7O_4SCl$ (M=294,71)
calculat S,% 10,84
găsit S,% 10,71
Spectru I.R. (CS_2) (SO_2) 570, 1160, 1320 cm^{-1}
(4 H) 765 cm^{-1} (2H) 820 cm^{-1}
(C=O) 1 770 cm^{-1}

2-Carbometoxifenoxatiinil-10,10-dioxidul (VII)

Prin tratarea clorurii acide (VI) cu exces de metanol se obține esterul (VII) cu randament aproape cantitativ, p.t. = 162°C. Punctul de topire mixt cu o probă autentică [1] nu prezintă depresiune, iar spectrul I.R. este superpozabil.

2-Carbamidofenoxatiinil-10,10-dioxidul (VIII)

Se obține analog cu amida (III) prin tratarea clorurii acide (VI) cu exces de amoniac. Se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. 298—299°C (recristalizat din etanol). Randament 95%.

Analiza pentru $C_{13}H_9O_4SN$ (M = 275,28)
calculat S, % 11,64 N, % 5,08
găsit S, % 11,35 N, % 5,21
Spectru IR (KBr) (SO_2) 570, 1158, 1178
1290 cm^{-1} (4H) 770 cm^{-1} (2 H) 845 cm^{-1} (C = 0) amidic 1685 cm^{-1}

2-Hidroxi-2'-izopentoxi-5'-carboxidifenilsulfona (IX)

0,6328 g amidă (VIII) se refluxează cu 1,12 g KOH în 10 ml alcool izoamilic timp de 3 ore.

Soluția se diluează cu același volum de apă, se îndepărtează stratul de alcool izoamilic, iar stratul apos se filtrează.

Filtratul se fierbe 15 min, apoi se acidulează cu acid clorhidric concentrat. Precipitatul obținut se spală pe filtru cu apă, se usucă, apoi se recristalizează din acid acetic 80%. Se obțin cristale incolore cu p.t. 208—209°C. Randament 86%.

Analiza pentru $C_{18}H_{20}O_6S$ (M = 364,40)

calculat S, % 8,80

găsit S, % 9,01

Spectru I.R. (KBr) (SO_2) 585, 1 130—1 155, 1320 cm^{-1}

(4H) 770 cm^{-1} (2H) 850 cm^{-1}

(— CH_2 —) 2 885, 2 970 cm^{-1} (C = 0) carboxilic 1 710 cm^{-1}

(OH asociat) 3 300, 3 440—3 605 cm^{-1} aplatisat

Efectuînd spectrul în cloroform prin metoda diluțiilor, banda corespunzătoare la OH asociat se micșorează și crește OH liber.

Se constată absența vibrațiilor de schelet caracteristice fenoxatiinei substituite în poziția 2 [10], ceea ce constituie un argument în plus pentru scindarea nucleului heterociclic în timpul reacției.

Fenoxatiin-10,10-dioxidul (X)

Se obține prin oxidarea fenoxatiinei cu perhidrol în acid acetic după [11]; p.t. 147°C.

2-Hidroxi-2'-izopentoxi-difenilsulfona (XI)

0,5875 g fenoxatiin-*10,10*-dioxid se refluxează cu 1,12 g KOH în 10 ml alcool izoamilic timp de 3 ore.

Amestecul de reacție se prelucrează ca în cazul sulfonei (IX). Se obțin cristale albe cu p.t. 89—90°C (benzină de extracție). Randament 82%.

Analizat pentru $C_{17}H_{20}O_4S$ (M = 320,39)

calculat C, % 63,72 H, % 6,29 S, % 10,08 găsit C, % 64,07 H, % 5,92 S, % 10,04

Spectru I.R. (KBr) (SO_2) 580, 1 130—1 150, 1 300 cm^{-1} (4H) 775 cm^{-1} (—CH_2—) 2 890, 2970 cm^{-1} (OH asociat) 3 280, 3 380—3600 cm^{-1} aplatisat.

Se constată absența vibrațiilor de schelet caracteristice fenoxatiinei [10].

Lucrînd în aceleași condiții care au fost arătate, dar înlocuind alcoolul izoamilic cu metanol, se obține 2-hidroxi-2'-metoxidifenilsulfona cu p.t.; 173—174°C (literatură 173—174°C [8]).

4-Carbamidodifenileterul (XII)

Se sintetizează prin tratarea clorurii acide corespunzătoare cu exces de hidroxid de amoniu. Are p.t. 167—168°C (etanol 70%). În literatură se indică p.t. 164—165°C, obținută prin hidroliza nitrilului respectiv [12]. Hidroliza alcalină în condițiile de lucru duce la 4-carboxidifenileter cu p.t. 162°C.

4-Carbamidodifeniltioeterul (XIII)

Se obține prin tratarea clorurii acide respective [13] cu exces de hidroxid de amoniu, p.t. 152—153°C (etanol 70%). Hidroliza alcalină în condițiile de lucru duce la 4-carboxidifeniltioeter cu p.t. 176—177°C.

Hidroliza alcalină

Au fost supuse reacției de hidroliză alcalină următoarele substanțe:

— amida difenileterului;
— amida difeniltioeterului;
— fenoxatiinilcarboxiamida;
— fenoxatiinil-10,10-dioxid-2-carboxiamida.

Hidroliza alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută [7], rezultatele fiind trecute în tabelele 1, 2.

Tabela 1

HIDROLIZA AMIDELOR CU HETEROATOMI LA 99,8°C
a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

Amida difenileterului		Amida difeniltioeterului	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
1	0,0720	1,25	0,0930
1,25	0,0870	1,5	0,1120
1,5	0,1020	1,75	0,1250
1,75	0,1140	2	0,1340
2	0,1240	2,25	0,1420
2,25	0,1320	2,50	0,1500
		2,75	0,1550
		3	0,1590
k_{mediu} = 0,368 ± 0,01 l/mol. h.		k_{mediu} = 0,419 ± 0,01 l/mol. h.	

Fenoxatiinilcarboxiamida		Fenoxatiinil-10,10-dioxid 2 carboxiamida	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
0,75	0,0499	0,5	0,0477
1	0,0653	0,75	0,0710
1,25	0,0786	1	0,0870
1,5	0,0908	1,25	0,0993
1,75	0,0992	1,5	0,1086
k_{mediu} = 0,313 ± 0,01 l/mol. h.		k_{mediu} = 0,440 ± 0,01 l/mol.h.	

Tabela 2

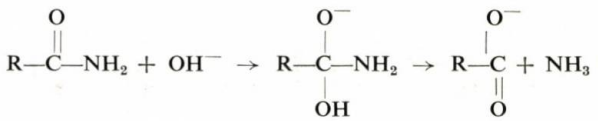
HIDROLIZA AMIDELOR CU HETEROATOMI LA 117°C
a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

Amida difenileterului		Amida difeniltioeterului	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
0,5	0,0810	0,75	0,0993
0,66	0,1030	0,83	0,1108
0,83	0,1180	0,91	0,1172
1,00	0,1310	1	0,1235
1,16	0,1430	1,08	0,1288
k_{mediu} = 0,776 ± 0,01 l/mol. h.		k_{mediu} = 0,725 ± 0,01 l/mol.h.	

Fenoxatiinilcarboxiamida		Fenoxatiinil-10,10-dioxid 2-carboxiamida	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
0,4	0,0599	0,08	0,0213
0,56	0,0733	0,25	0,0737
0,7	0,0946	0,4	0,0981
0,9	0,1009	0,56	0,1164
		0,70	0,1297
k_{mediu} = 0,648 ± 0,01 l/mol. h.		k_{mediu} = 1,212 ± 0,01 l/mol.h.	

Discutarea rezultatelor

Din examinarea rezultatelor consemnate în tabelele 1—2 se observă că reacția de hidroliză alcalină a amidelor cu heteroatomi decurge după mecanismul obișnuit al reacțiilor de ordinul II cu mase neechivalente, ceea ce dovedește că hidroliza are loc în urma atacului ionului oxidril asupra centrului nucleofil al grupării amidice:



Pentru a urmări influențele care se manifestă în cursul reacției de hidroliză alcalină, în tabela 3 sînt trecute constantele de viteză la cele două temperaturi, precum și parametrii de activare.

Tabela 3

Amida	$k_{99,8°C}$ l/mol. h	$k_{117°C}$ l/mol. h	$E_{kcal/mol}$	$H^{\neq}_{kcal/mol}$	$S^{\neq}_{u.e}$
Amida difenil-eterului	0,368	0,776	12,7	11,9	—49
Amida difenil-tioeterului	0,419	0,725	9,2	8,4	—58
Fenoxatiinil-carboxi-amida	0,313	0,648	12,3	11,5	—40
Fenoxatiinil-10,10-dioxid-2-carboxi-amida	0,440	0,212	26,6	25,8	—11

Urmărind variația parametrilor de activare se constată că, în cazul înlocuirii atomului de oxigen cu sulf, în molecula amidei difenileterului se determină o scădere a parametrilor de activare probabil din cauza efectului exercitat de către electronii neparticipanți ai heteroatomului de sulf care pot provoca o diminuare a polarității centrului de reacție, deci a solvatării lui. Ca atare, viteza de reacție va crește.

În cazul fenoxatiinilcarboxiamidei se poate aprecia că închiderea ciclului nu duce practic la valori diferite pentru parametrii de activare, amida avînd aceeași comportare ca și amida difenileterului.

Dacă se blochează electronii neparticipanți ai heteroatomului de sulf (fenoxatiinil-10,10-dioxid-2-carboxiamidă) se observă creșterea valorilor parametrilor de activare comparativ cu valorile corespunzătoare ale fenoxatiinilcarboxiamidei. Variația bruscă a entalpiei de activare și entropiei de activare se datorește probabil tocmai absenței efectului exercitat de către electronii neparticipanți ai heteroatomului de sulf care permitea conjugarea cu electronii π ai grupării amidice, determinînd astfel mărirea polarității centrului de reacție și, deci, creșterea inhibării reacției din cauza solvatării.

Trebuie menționat însă că în cazul hidrolizei alcaline a fenoxatiinil-10,10-dioxid-2-carboxamidei interpretarea dată trebuie privită cu rezerve, deoarece au loc atît reacții de scindare a heterociclului cît și hidroliză a grupării amidice.

Bibliografie

1. Vasiliu, G. și Maior, O. În: Analele Univ. București, **13**, 1964, p. 103.
2. Maior, O. Teza de doctorat, Univ. București, 1965.
3. Maior, O. În: Rev. Chimie, **20**, 1969, p. 593.
4. Maior, O. și Stanciu, M. În: Rev. Chim., **20**, 1969, p. 529.
5. Zăvoianu, D. și Cocu, F. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 587.
6. Zavoianu, D. În: Chemistry Oil and Gas in Romania 6, nr. 1, 1970.
7. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zavoianu, D. și Nan, F. În: Studii și cercetări de chimie Acad. R.P.R. **3**, 1961, p. 459.
8. Hawthorne, I. O., Mihelic, E. L. și Morgan, M. S. În: J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 446.
9. Ogata, Y. și Okano, M. În: J. Am. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 3 212.
10. Mantch, H. și Maior, O. În: Rev. Roum. Chim., **10**, 1965, p. 1 245.
11. Gilman, H. și Esmay, D. În: J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2 021.
12. Ashley, J. N., Barber, H. J., Ewins, A. J., Newberg, G. și Self, A. D. H. În: J. Chem. Soc., 1942, p. 113.
13. Lock, G. și Kempter, F. H. În: Monatsh, **67**, 1935, p. 24; Chem. Abstr. **30**, 1936, p. 2 938.

Cornelia Bejan

STUDIUL ADSORBȚIEI SUBSTANȚELOR CAPILAR-ACTIVE PE RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI

În literatura de specialitate se cunoaște faptul că substanțele capilar-active, în concentrații mici ($10^{-6} \cdot 10^{-3}$ mol/l), au o acțiune defavorabilă asupra vitezei transferului unei substanțe dizolvate în masa unei picături sau bule într-o fază apoasă continuă, impurificată cu substanțe capilar-active. Avînd în vedere faptul că influența cea mai defavorabilă asupra vitezei de transfer de masă o exercită urmele de substanțe capilar-active, și cum proprietăți capilar-active posedă majoritatea substanțelor organice polare, rezultă necesitatea înlăturării unor asemenea substanțe din sistemele unde au loc procese de extracție [1—6], absorbție [7—9] sau distilare [10]. Solvenții așa-zișI „puri" utilizați în aceste procese conțin în realitate o seamă de impurități capilar-active, deoarece în multe procese industriale de obținere a acestora se utilizează agenți capilar-activi care, fiind dificil de îndepărtat total, ajung în sistemele de extracție, distilare sau absorbție.

Prezența acestor impurități capilar-active reduce apreciabil eficiența transferului de masă în aceste procese, uneori chiar în proporție de 60—70% [3, 7, 8].

Explicația acestui efect a fost abordată din două puncte de vedere destul de diferite între ele, și anume admițînd fie un mecanism hidrodinamic [11—14], fie mecanismul stratului barier [4, 5].

Este însă destul de mic numărul lucrărilor care se referă la posibilitățile de contracarare a acestui efect.

Dintre acestea, se remarcă lucrarea cercetătorilor Chu, Taylor și Lewy [15] care, folosind o coloană de extracție cu umplutură, reușesc să obțină o mărire a eficienței extracției în prezența agenților capilar-activi puternici. Aceeași îmbunătățire este obținută și de Sherwood și Holloway [9] în procesul de absorbție a bioxidului de carbon în soluții apoase diluate de substanțe capilar-active, utilizînd coloane cu umplutură.

De asemenea, Kornienko și Chișinevski [16], efectuînd procesul de extracție prin picături în regim hidrodinamic, corespunzător unui domeniu de numere Reynolds mari, au obținut un transfer de masă îmbunătățit chiar în prezența substanțelor capilar-active.

Cercetătorii japonezi Fujiawa, Nakaike, Kurihara [17] obțin o îmbunătățire a eficienței extracției în prezența substanțelor capilar-active, prin introducerea într-una din fazele sistemului a unei substanțe polare macromoleculare cum este, de exemplu, polietilenglicolul, care posedă proprietăți elective puternice pentru substanțele capilar-active.

Luînd ca punct de plecare această ultimă lucrare [17], în prezentul studiu s-a cercetat posibilitatea altor substanțe macromoleculare polare de a adsorbi substanțele capilar-active aflate în faza continuă. În acest scop s-a studiat acțiunea rășinilor schimbătoare de ioni asupra soluțiilor apoase impurificate cu substanțe capilar-active în concentrații de 1.10^{-4} M, urmărind gradul de reținere al substanței capilar-active pe rășini și mecanismul acestei reținere.

Deoarece concentrațiile extrem de mici ale substanței capilar-active în aceste soluții nu permite o dozare chimică a lor, gradul de reținere al substanței capilar-active din aceste soluții pe rășină schimbătoare de ioni s-a măsurat indirect, din variația eficienței extracției acidului acetic dintr-o soluție benzenică de către soluția substanței capilar-active, înainte și după tratarea ei cu rășina.

Substanțe folosite

1. Componentele sistemului de extracție au fost:
— acidul acetic p.a.;
— benzen p.a.;
— apa tridistilată, în prezență de mici cantități de $KMnO_4$ și $Ca(OH)_2$.

Tabela 1
CARACTERISTICILE RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI UTILIZATE

Denumirea comercială a răşinii	Natura chimică	Gruparea activă	Capacitatea de schimb mval/g
Cationiți:			
Dowex 50 × 1	Stiren, divinil benzen sulfonat	$-SO_3H$	4,5
Castell C 300	Stiren, divinil benzen sulfonat	$-SO_3H$	4,5
Vionit C S_3	Stiren, divinil benzen sulfonat	$-SO_3H$	5,1
Anioniți:			
Castell A 500	Stiren, divinil benzen cu grupe alchil amoniu cuaternare	$-N(CH_3)_3$	3
Allassion A U	Poliamină alifatică	$=NH, \equiv N$	4,8
Wolfatit L 150	Poliamină aromatică	$=NH, \equiv N$	5,7
Lewatit M P	Uree, melamină guanidină	$=NH, \equiv N$	6,8

2. Substanţe capilar-active:
— clorura de N-dodecilpirimidină;
— dodecilsulfatul de sodiu;
— alcoolul cetilic.

Răşinile schimbătoare de ioni folosite în acest studiu sînt indicate în tabela 1, alături de denumirea lor comercială, natura lor chimică, precum şi de unele caracteristici.

Aparatură şi modul de lucru

Pentru reţinerea substanţei capilar-active în masa răşinii schimbătoare de ioni, s-a folosit o coloană obişnuită umplută cu răşina schimbătoare de ioni pe o înălţime de circa 15 cm (circa 2 g răşină) cu debitul de scurgere a soluţiei prin coloana de 2 cm^3/min.

Pentru controlul reţinerii substanţei capilar-active din soluţia apoasă de către răşină, s-a măsurat eficienţa extracţiei acidului acetic dintr-o soluţie benzenică 1 M de către soluţia apoasă de substanţă capilar-activă înainte şi după trecerea ei prin coloana cu schimbător de ioni, folosind aparatura de extracţie şi metoda de lucru descrise în alte lucrări precedente [18, 19]. Concentraţia iniţială a soluţiei de substanţă capilar-activă a fost de 1.10^{-4} M pentru toţi cei trei agenţi folosiţi, deoarece, aproximativ la această concentraţie, aceşti agenţi capilari-activi produc cea mai mare reducere a vitezei de transfer de masă.

Pentru a obţine rezultate comparabile în toate aceste determinări, s-au menţinut aceleaşi condiţii de extracţie, şi anume: temperatură de lucru 25 $\pm$ 1°C, frecvenţa picăturilor în coloana de extracţie de 60 picături/min, concentraţia iniţială a acidului acetic în benzen de 1 mol/l, înălţimea coloanei de extracţie 90 cm şi diametrul capilarului pentru producerea picăturilor 0,092 cm.

Rezultate

Reţinerea substanţei capilar-active pe răşina schimbătoare de ioni s-a exprimat procentual şi s-a calculat în felul următor:

Scăzînd din randamentul extracţiei obţinut cu apa pură (97,03%) randamentul obţinut cu soluţia 1.10^{-4} M clorură de N-dodecilpirimidină (46,52%), se obţine reducerea randamentului extracţiei ΔE_1, provocată de substanţa capilar-activă.

După trecerea soluţiei de clorură de N-dodecilpirimidină prin coloana cu răşină schimbătoare de ioni, se obţine o îmbunătăţire a randamentului. Această creştere a randamentului ΔE_2 este dată de diferenţa între randamentul îmbunătăţit şi randamentul obţinut cu soluţia de substanţă capilar-activă netratată cu răşină (46,52%).

În ipoteza existenţei unei proporţionalităţi între reducerea randamentului extracţiei şi concentraţia substanţei capilar-active care a provocat-o, se poate calcula procentul reţinerii substanţei capilar-active pe răşină ΔR, cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta R = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \cdot 100$$

După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [18], ipoteza introdusă se verifică pentru anumite domenii ale concentraţiei capilar-active (10^{-5}—5.10^{-4} M).

Tabela 2

REŢINEREA CLORURII DE N-DODECILPIRIMIDINĂ PE RĂŞINI SCHIMBĂTOARE DE IONI

Răşină	Natura acţiunii de reţinere	Randamentul extracţie η_i, %	Creşterea randament. extracţie ΔE_2, %	Reţinerea STA pe răşină ΔR, %
—	—	46,52	—	—
Dowex 50 X_1	schimb de cation	87,24	40,72	80,61
Castell C_{300}	schimb de cation	87,04	40,52	80,22
Vionit CS_3	schimb de cation	90,98	44,46	88,02
Castell A_{500}	adsorbţie	49,79	3,27	6,47
Allassion A U	adsorbţie	48,56	2,04	4,04
Wofatit L_{150}	adsorbţie	48,15	1,63	3,25
Lewatit M P	adsorbţie	49,57	3,05	6,04

În tabela 2, ultima coloană, este indicat procentul reţinerii clorurii de N-dodecilpirimidină pe răşini schimbătoare de ioni.

Din datele prezentate se observă că acţiunea de reţinere cea mai puternică, după cum era şi normal, o au cationiţii şi, în special, cationitul românesc Vionit-CS_3, care produce o creştere a randamentului extracţiei cu 44,46%, ca urmare a reţinerii substanţei capilar-active în proporţie de 88,02%.

O foarte slabă capacitate de reţinere asupra clorurii de N-dodecilpirimidină (3—6%) o au şi anioniţii, reţinerea produsă de ei fiind explicată printr-un fenomen de adsorbţie a agentului capilar-activ pe suprafaţa mare de contact a răşinii schimbătoare de ioni.

În tabela 3 sînt prezentate datele obţinute în cazul reţinerii dodecilsulfatului de sodiu pe răşini schimbătoare de ioni.

Reţinerea cea mai puternică a dodecilsulfatului de sodiu o exercită anioniţii, în special Lewatitul M P (reţinere 77,12%) fapt explicat prin schimbul de anioni între răşină şi agentul anionic.

Spre deosebire de clorura de N-dodecilpirimidină, în cazul dodecilsulfatului de sodiu cationiţii produc o mică reţinere (1—8%), care se datoreşte fenomenului de adsorbţie de suprafaţă.

În cazul reţinerii alcoolului cetilic pe răşini schimbătoare de ioni, determinările au fost mai complicate, datorită faptului că alcoolul cetilic nu este solubil în apă, ci numai în benzen. Or, benzenul manifestă o acţiune de degradare asupra multora din răşinile folosite provocînd la un contact mai îndelungat cu răşina o parţială solubilizare a acesteia.

Tabela 3

REŢINEREA DODECILSULFATULUI DE SODIU PE RĂŞINI SCHIMBĂTOARE DE IONI

Răşină	Natura acţiunii de reţinere	Randamentul extracţiei %	Creşterea eficienţei extracţiei, %	Procent de reţinere STA pe răşină, %
—	—	20,85	—	—
Dowex 50 X_1	adsorbţie	21,70	0,85	1,11
Castell C 300	adsorbţie	23,39	2,44	3,20
Vionit CS_3	adsorbţie	26,90	6,05	7,94
Castell A_{500}	schimb de anion	27,63	6,78	8,90
Allassion A U	schimb de anion	38,55	7,70	10,10
Wofatit L_{150}	schimb de anion	72,42	51,57	67,69
Lewatit M P	schimb de anion	79,60	58,75	77,12

Tabela 4

REȚINEREA ALCOOLULUI CETILIC PE RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI

Răşină	Natura reţinerii	Randamentul extracţiei η, %	Creşterea eficienţei extracţiei ΔE_2, %	Procent reţinere ΔR, %
—	—	83,33	—	0
Castell C_{300}	adsorbţie	87,51	4,18	30,51
Lewatit M P	adsorbţie	89,54	6,21	45,33

Dintre răşinile nedegradate de benzen, au manifestat acţiune de reţinere a alcoolului cetilic din soluţia benzenică, răşinile trecute în tabela 4.

Deşi în acest caz nu poate fi vorba de un schimb ionic, totuşi reţinerea alcoolului cetilic pe răşină este apreciabilă (30—45%), ceea ce dovedeşte rolul important al adsorbţiei în procesele de reţinere a substanţelor pe răşinile schimbătoare de ioni.

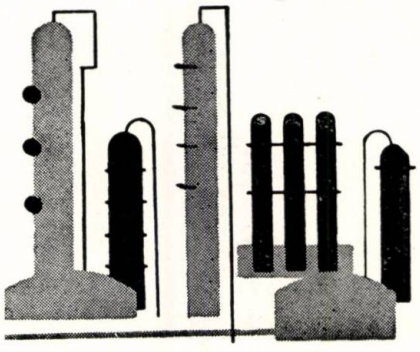
Discutarea rezultatelor şi concluzii

Determinările efectuate evidenţiază faptul că schimbul ionic între substanţa capilar-activă şi răşina schimbătoare de ioni este precedat de fenomenul de adsorbţie al moleculelor sau ionilor substanţei capilar-active pe suprafaţa mare de contact a răşinii, urmată numai în unele cazuri (agenţi capilar-activi ionici) de un schimb ionic.

Existenţa acestui fenomen de adsorbţie produs de răşină face posibilă şi purificarea soluţiilor de substanţe capilar-active neionice cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni. Se menţionează că toate datele obţinute în prezentul studiu se referă la reţinerea substanţelor capilar-active produse de o singură trecere a soluţiei lor prin coloana cu răşină. Repetarea trecerii lor prin coloana de răşină poate duce la o purificare completă a soluţiei de substanţa capilar-activă şi, deci, la o mărire a vitezei de transfer de masă în procesele de extracţie, absorbţie sau distilare.

Bibliografie

1. Hutchison, E. J. În: J. Phys. Coll. Chem., **52**, 1948, p. 897—902.
2. Holm, A. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci., **3**, 1954, p. 265—270; **4**, nr. 6, 1955, p. 265—268.
3. Lindland, K. P. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Enga. Sci, **5**, nr. 1, 1956, p. 1—19.
4. Boye-Christensen, G. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci, **7**, nr. 4, 1958, p. 222—228; **9**, nr. 4., 1959, p. 225—241.
5. Thorsen, G. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci, **17**, 1962, p. 137—148.
6. Volpicelli, G. şi Massimilla, L. În: La chemica e l'industria, **41**, nr. 6, 1959, p. 497—502; **45**, nr. 4, 1963, p. 405—416.
7. Cullen, E. J. şi Davidson, J. F. În: Chem. Eng. Sci, **49**, nr. 6, 1956, p. 49—54.
8. Garner, F. H. şi Hammerton, D. În: Chem. Eng. Sci, **3**, nr. 1, 1954, p. 1—11.
9. Sherwood, T. K. şi Holloway, F. A. În: Trans. amer. Inst. Chem. Eng., **36**, 1940, p. 21—26.
10. Francis, R. G. şi Berg, J. G. În: Chem. Eng. Sci, **22**, nr. 4, 1967, p. 685—692.
11. Garner, F. H. şi Skelland, A. H. P. În: Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 1 255; **48**, nr. 1, 1956, p. 51—58.
12. Levici, V. G. Hidrodinamica fizico-chimică, Ed. Izdatelstvo Akad. Nauk S.S.S.R., Moscova, 1966.
13. Rukenstein, E. În: Rev. Chim. nr. 9, 1959, p. 500—507; nr. 11, 1967, p. 1 427—1 432; **15**, nr. 1, 1967, p. 39—41.
14. Rukenstein, E. În: Chem. Eng. Sci, **19**, 1964, p. 131—146; **10**, 1959, p. 22—28.
15. Chu, J. G., Taylor, G. C. şi Lewy, D. I. În: Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 1 157.
16. Kişinevski, M. V. şi Kornienko, T. G. În: J. Prikl. Him., **36**, nr. 12, 1963, p. 2 681—2 692.
17. Fujinawa, K., Nakaike, J. şi Kurihara, T. În: Kagaku Kogaku Guma Univ., **22**, nr. 7, 1958, p. 420—429.
18. Bejan, C. C. În: Bul. Inst. Polit., **31**, nr. 5, 1969, p. 35—49.
19. Bejan, C. C. şi Rukenstein, E. În: Rev. Chim., **21**, nr. 1, 1970, p. 27—35.



C R O N I C Ă

Remanența produselor fitofarmaceutice în produsele agroalimentare

La 7 martie 1970, a avut loc un simpozion organizat de Comisia de chimizare a agriculturii și Secția de industrie alimentară — CNIT, cu tema: Remanența produselor fitofarmaceutice în produsele agroalimentare la care au prezentat referate tov. Dr. ing. Al. Alexandri ș.a., ing. Lucia Cojocaru ș.a., ing. Alexandru Polizu, dr. A. Sporn și dr. H. Aizicovici.

Din referat a rezultat că folosirea qvasihaotică a cloroderivatelor în uzul agricol și sanitar a dus la o serie de urmări neprevăzute și nedorite. Problemele ridicate de folosirea lor în agricultură sînt:

— influența negativă asupra entomofaunei folositoare, prădători și paraziți;

— influența negativă asupra albinelor, asupra peștilor, păsărilor și a altor animale mici;

— toxicitatea cronică prin reziduuri pentru om și animale domestice;

— apariția de specii rezistente de insecte dăunătoare față de derivații clorurați.

Dintre preparatele considerate periculoase sînt recomandate: Aldrinul, Dieldrinul, Endrinul, și apoi DDT-ul și HCH-ul.

S-au indicat măsurile ce trebuie luate pînă la înlocuirea produselor organoclorurate cu cele organofosforice și carbamice mai puțin periculoase din punctul de vedere al remanenței.

Astfel se propune:

— aplicarea tratamentelor cu produse organoclorurate pe rînd, precum și prin tratarea semințelor reducîndu-se astfel suprafața de acoperire a solului;

— micșorarea dozelor de aplicat și folosirea în volum redus sub formă de ceață toxică.

Protecția plantelor va fi dominată încă mult timp de chimizare și nu se poate renunța complet la preparatele cloroderivate. În primul rînd trebuie introdusă și în țara noastră o clasificare a preparatelor folosite, astfel ca personalul care aplică măsurile indicate de protecția plantelor că cunoască categoria de toxicitate în care este încadrat preparatul respectiv.

De asemenea, trebuie stabilite toleranțele admise oficial și timpul de pauză (perioada care trebuie să treacă de la aplicarea unui preparat fitofarmaceutic pînă la recoltarea produselor agricole tratate fără ca acestea să fie toxice pentru consumatori).

În continuare s-au enumerat o serie de cauze care stau la baza fenomenelor negative întîlnite, ca:

— deficiențe la manipulare de către personalul nepregătit;

— lipsa unei legislații privind măsurile de control și analizele de efectuat.

După expunerea unui material faptic impresionant, prin urmările avute de ingestarea de alimente (lapte, pîine conserve), care conțin cantități de pesticide reziduale, se preconizează constituirea unui organ de specialitate care să stabilească măsuri de control și realizarea unei legislații unitare. De asemenea, s-a propus un plan național de cercetare cu caracter prioritar în ceea ce privește producția, manipularea și folosirea preparatelor fitofarmaceutice, precum și dotarea cu aparatură de control a institutelor de cercetare.

În ceea ce privește remanența preparatelor organoclorurate în produsele agroalimentare, s-au analizat insecticidele în ordinea persistenței reziduale. Astfel, insecticidele organoclorurate (HCH, DDT, Aldrin, Dieldrin, Heptaclor, Toxofen, Clordan) lasă reziduuri cu o persistență îndelungată, dar au avantajul de a fi ieftine; compușii organofosforici se degradează mult mai rapid, iar insecticidele organovegetale se degradează într-un timp foarte scurt față de cele organo-metalice care sînt mai rezistente.

S-a ajuns la concluzia că în urma folosirii, în condițiile actuale, a preparatelor clorurate, acestea lasă reziduuri care pot constitui un pericol pentru organismul uman.

Din partea Institutului de Igienă din București s-a analizat problema toxicității cantităților reziduale de pesticide organoclorurate. Pornind de la faptul că aceste pesticide au o acțiune selectivă asupra ficatului se propune ca un criteriu al toxicității lor, modificările produse de pesticidele organoclorurate în ficat. Un alt criteriu obiectiv de apreciere a toxicității acestor pesticide este și acțiunea lor asupra sistemului nervos central.

Analizînd și alte implicații în organismul uman adus de pesticidele organoclorurate, totuși, se arată că unele lucruri legate de mecanismul de acțiune al organoclorurate-lor nu sînt cu totul elucidate și că trebuie să fim încă precauți în ceea ce privește eliminarea lor.

Referatele s-au ocupat și de influența unor factori asupra toxicității pesticidelor și a depozitării lor în organism. S-a analizat corelația dintre doză și efect, influența modului de administrare, calea de pătrundere a pesticidului, variația toxicității în funcție de specii de animale. Unul dintre aspectele prezentate a fost și interacțiunea dintre pesticide și diferite alte substanțe chimice. Cunoașterea tuturor acestor fenomene, adîncirea studiilor vor permite abordarea mai temeinică a problemei riscului reprezentat de pesticide pentru sănătatea omului, precum și luarea măsurilor celor mai indicate de protecție a muncitorilor și de normare a concentrațiilor maxime admisibile în mediul de muncă, a reziduurilor de pesticide în produsele alimentare și apa potabilă.

Conferință asupra produselor petrochimice

Între 13 și 15 octombrie 1970 va avea loc la Budapesta (R. P. Ungară) o conferință cu tema: „Produse petrochimice și materiile lor prime în Europa — piețe prezente și dezvoltări în viitor". Se vor prezenta și discuta probleme legate de olefine, poliolefine, aromatice, PVC, cauciuc sintetic, caprolactamă, dimetiltereftalat și acid tereftalic etc.

Conferința este pregătită de Societatea pentru comerț exterior de produse chimice (CHEMOLIMPEX) și efectuată de Societatea de Chimie din Ungaria. Institutul de cercetare a pieței împreună cu European Chemical Marketing Research Association.

Pentru informații: CHEMOLIMPEX, Director E. Gaál, Budapest, 121, R. P. Ungaria.

◇ ◇ ◇

I. Buricatu și S. Rașeev

REACTOR DIFERENȚIAL ÎN FLUX CU AMESTECARE. CARACTERIZARE PRIN DISTRIBUȚIA TIMPILOR DE REȚINERE

Reacțiile în fază gazoasă catalizate de solide includ, în afară de reacția propriu-zisă, și o serie de fenomene de difuziune, de transfer de masă și de căldură, care influențează viteza de reacție. Pentru stabilirea corectă a relațiilor cinetice este necesar să se lucreze în condiții în care să fie înlăturate efectele fenomenelor de transport (difuziunea internă și externă). În general, se consideră [1, 2] că reactorul cel mai indicat pentru astfel de studii este reactorul cu amestecare perfectă, care cumulează avantajele reactoarelor integrale și a celor diferențiale.

Reactoarele de acest tip prezintă unele avantaje, și anume:

— față de reactoarele integrale, calculul vitezei de reacție din conversia la ieșire nu necesită integrarea ecuației cinetice diferențiale, nefiind, deci, necesară cunoașterea variației conversiei pe înălțimea stratului de catalizator;

— reactorul poate fi operat cu orice conversie la ieșire, ceea ce permite verificarea relațiilor cinetice pe întregul domeniu de conversii;

— erorile de analiză sînt mult mai mici decît la alte reactoare diferențiale, deoarece, în toate cazurile, în reactor se introduce materie primă nereacționată;

— se înlătură gradienții de concentrație și temperatură;

— se pot asigura fără dificultăți constanța în timp a parametrilor din reactor și obținerea unor date reproductibile.

În scopul studiilor unor reacții care au loc la presiuni moderate (1—3 at) și la temperaturi de pînă la 500°C a fost realizat de către autori un reactor (fig. 1), a cărui descriere este prezentată în continuare.

Reactorul propriu-zis, confecționat din oțel inoxidabil, are un diametru interior de 85 mm și înălțimea părții cilindrice de 120 mm; el este prevăzut cu un preîncălzitor, sub forma unei serpentine înfășurată pe partea sa conică. Dispozitivul de agitare de care sînt fixate casetele cu catalizator este format dintr-un ax cu palete, antrenat prin curea de un motor electric, turația putînd fi variată între 700 și 2 000 rot/min, prin folosirea unor roți de transmisie de diametre diferite.

Lagărul inferior este realizat din bronz grafitat, iar etanșarea este asigurată cu ajutorul unor garnituri din teflon și klingherit grafitat. Partea superioară a axului este prevăzută cu o închidere hidraulică cu glicerină sau cu ulei de transformator. Dispozitivul de etanșare este răcit cu ajutorul unui refrigerent cu apă, format din două elemente.

Casetele cu catalizator sînt așezate pe un dispozitiv în formă de cruce, solidar cu axul. Înălțimea casetelor poate fi variată între 5 și 80 mm. Deasupra și sub casete sînt montate palete, care pot imprima fluxului de gaze o mișcare ascendentă sau descendentă.

Încălzirea reactorului se efectuează prin introducerea sistemului într-o baie încălzită electric, în care se fluidizează nisip de cuarț. Utilizarea stratului fluidizat pentru încălzirea reactorului duce la obținerea unui sistem izoterm foarte stabil. Temperatura este măsurată cu ajutorul unor termocupluri plasate la intrarea și la ieșirea din reactor.

Pentru analiza compoziției fluxului la ieșirea din reactor, acesta a fost cuplat cu un cromatograf. Frecvența analizelor este determinată de timpul de ieșire din coloană a ultimului component.

Verificarea condițiilor de amestecare

Pentru evaluarea măsurii în care comportarea reactorului construit se apropie de cea a unui reactor continuu, cu amestecare perfectă, au fost efectuate determinări ale curbelor de distribuție a timpilor de reținere. În acest scop a fost utilizată metoda impuls-răspuns [3]. Pentru determinarea concentrației de trasor la ieșirea din reactor, a fost utilizat un montaj (fig. 2), în care reactorul a fost cuplat la celula de

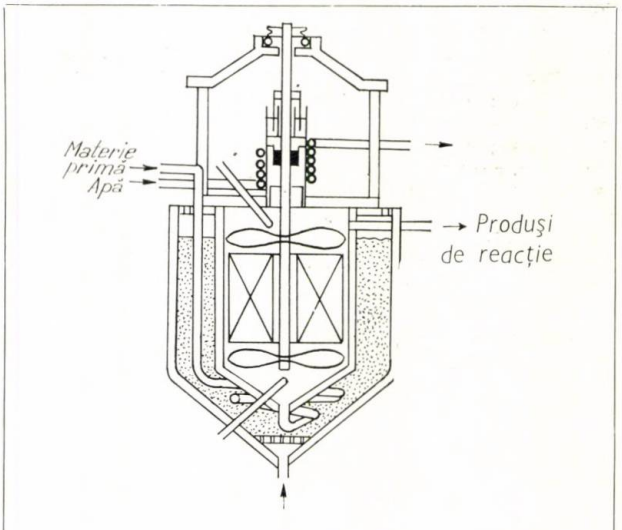


Fig. 1.

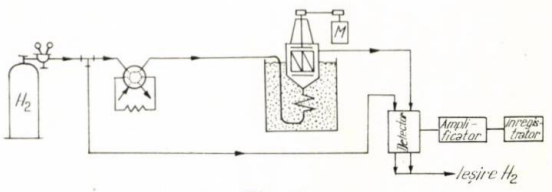


Fig. 2.

Tabela 1

Sens palete	Descendent			Ascendent			Mixt		
turație, rot/min	debit, ml/min								
	50	120	240	50	120	240	50	120	240
0	E12[1]	E11[2]	E14[3]	E12[1]	E11[2]	E14[3]	E42	E41	E39
700	E27	E28	E29	E26	E24	E25	E51	E52	E53
1 480	E33	E31	E32	E10	E23	E22	E50	E49	E48
2 000	E34	E37	E38	E18	E17	E16	E43	E44	E45

[1–3] Circulația ascendentă sau descendentă fiind realizată prin modificarea sensului de rotație. Pentru turația zero experiențele notate cu 1, 2 sau 3 sînt evident identice și au aceeași notație.

măsură a catarometrului unui cromatograf de gaze Willy Giede GCHF 18. Celula de referință a fost alimentată cu gaz purtător direct de la butelie. Ca gaz purtător s-a utilizat hidrogen, iar ca trasor azot. Pentru obținerea impulsului de trasor de forma dorită, a fost utilizat un ventil cu șase căi de introducere a probelor. Toate legăturile au fost efectuate cu țeavă capilară, pentru a micșora cît mai mult volumul conductelor de legătură.

Experiențele au fost efectuate la temperatura camerei. Parametrii care au fost modificați în timpul experimentărilor au fost:

1) debitul de gaz, între 50 și 240 ml/min;

2) turația, între 0 și 2 000 rot/min;

3) sensul de mișcare a fluxului de gaze imprimat de paletele din interiorul reactorului: ascendent (fig. 3, *a*), descendent (fig. 3, *b*) și mixt (fig. 3, *c*). Sensul de mișcare a fost modificat folosind diferite înclinări ale paletelor.

Condițiile în care au fost efectuate determinările și notația atribuită experienței respective sînt prezentate în tabela 1.

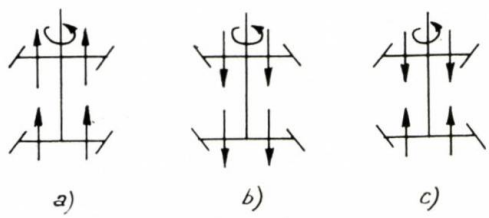


Fig. 3.

Prelucrarea datelor experimentale și concluzii

Durata unei experiențe a fost de 50 min, iar valoarea concentrației de trasor la ieșirea din reactor a fost măsurată din minut în minut din curba C, în funcție de timp, înregistrată de cromatograf. Din curba $C(t)$ obținută experimental s-au calculat și trasat pentru fiecare experiență indicată în tabela 1 curbele caracteristice în funcție de timpul redus θ, și anume: $E(\theta)$ — funcția de distribuție a timpilor de reținere la ieșirea din reactor, $I(\theta)$ — funcția de distribuție a timpilor de staționare a fluidului în interiorul reactorului și $\lambda(\theta)$ — funcția de intensitate [3].

Calculele care au servit la trasarea graficelor au fost efectuate cu calculatorul electronic tip I.B.M. 360/30 de la Centrul de Calcul al Universității București, pe baza programului prezentat într-o lucrare anterioară [3].

Curba $E(\theta)$ furnizează informații atît despre existența zonelor moarte, cît și despre curgerea cu ocolire. În cazul existenței de zone moarte, curba va avea o coadă lungă, care depinde de cantitatea de fluid conținută în spațiul mort. În cazul curgerii cu ocolire curba $E(\theta)$ prezintă un maximum supraunitar la valori foarte mici ale lui θ (sub 0,2).

Tot pentru caracterizarea curgerii cu ocolire poate fi utilizată și curba $I(\theta)$, care prezintă la aceleași valori mici ale timpului redus θ (sub 0,2), un palier distinct.

Curba $\lambda(\theta)$ poate fi utilizată, în special, pentru punerea în evidență a spațiilor moarte, întrucît, datorită acestora, forma curbei variază foarte mult: funcția nu va fi monoton crescătoare, ci va avea și porțiuni descrescătoare. Pentru un reactor ideal cu amestecare perfectă, funcția $\lambda(\theta)$ este constantă și egală cu unitatea, astfel că domeniul în care $\lambda(\theta)$ îndeplinește aceste condiții poate caracteriza gradul de apropiere a reactorului real de cel ideal cu amestecare perfectă.

Pe baza acestor grafice au fost studiate influența sensului de mișcare imprimat fluxului de către palete, a turației și a debitului, asupra măsurii și condițiilor de regim în care reactorul construit se apropie de reactorul ideal cu amestecare perfectă.

Pentru sens descendent imprimat de palete

Prin compararea rezultatelor reprezentate grafic se constată că, pentru obținerea unui grad ridicat de amestecare, este indicat să se lucreze la turații de 1 480 rot/min și debite cuprinse între 50 și 120 ml/min (fig. 4). Menținerea valorilor funcției $\lambda(\theta)$ în jurul valorii 1 pe un domeniu larg de variație a lui θ dovedește că, în domeniul indicat de turație și debit, reactorul propus se apropie foarte mult de reactorul ideal cu amestecare perfectă.

La debite mai mari (240 ml/min) încep să apară fenomene de curgere cu ocolire, indicate atît de forma curbei $\lambda(\theta)$ pentru acest debit (fig. 4), cît și de valorile supraunitare ale funcției $E(\theta)$ la valori mici ale lui θ; astfel, funcția $E(\theta)$ pentru experiența $E32$ (tabela 1) are valoarea 2,18 pentru $\theta = 0{,}10226$.

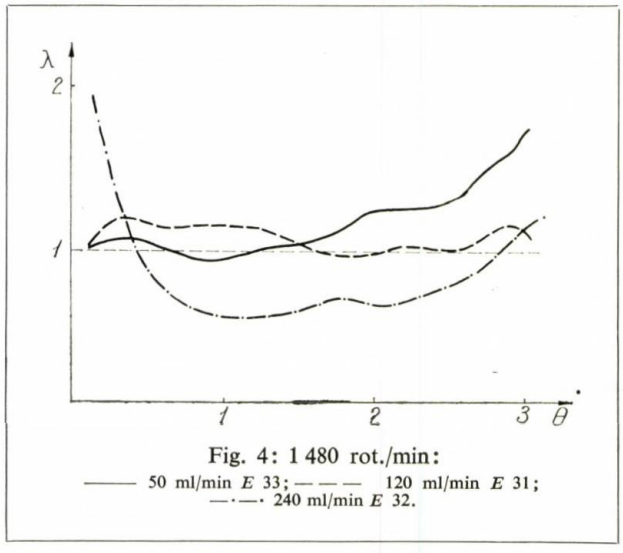


Fig. 4: 1 480 rot./min:
—— 50 ml/min E 33; — — — 120 ml/min E 31;
—·—· 240 ml/min E 32.

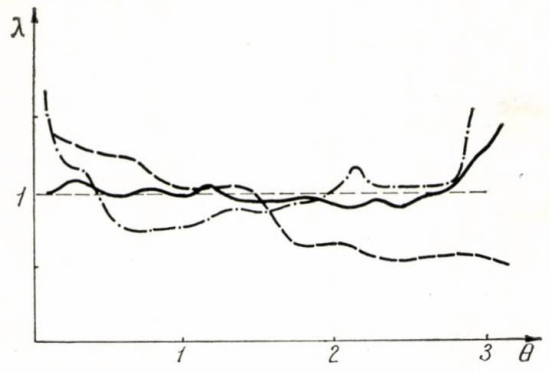


Fig. 5: 1 480 rot./min:
—— 50 ml/min *E* 10; — — — 120 ml/min *E* 23;
—·—· 240 ml/min *E* 22.

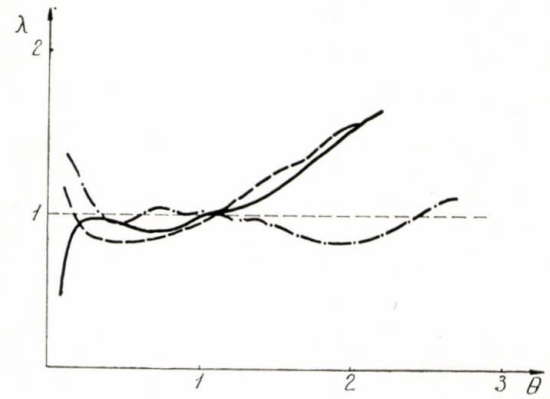


Fig. 6: 1 480 rot./min:
—— 50 ml/min *E* 50; — — — 120 ml/min *E* 49;
—·—· 240 ml/min *E* 48.

Pentru sens ascendent imprimat de palete

Din analiza graficelor obținute se constată că în reactor se realizează o amestecare apropiată de cea perfectă numai la debite mici, 50 ml/min, (fig. 5). Mărirea debitului duce la apariția de zone de curgere cu ocolire, întrucît sensul ascendent creat de palete favorizează traversarea reactorului de către o parte din fluid într-un timp mult mai scurt decît timpul mediu de staționare.

Pentru sens mixt imprimat de palete

În cazul sensului mixt se constată că, pentru obținerea unui grad ridicat de amestecare, este indicat să se lucreze la debite mari — 240 ml/min, turație 1 480 rot/min (fig. 6), experiența notată cu *E*48. Din figură se constată că lucrul la debite mai mici, 50—120 ml/min, la aceeași turație (experiențele *E*50, respectiv *E*49), asigură un grad de amestecare mai redus decît în cazul unui debit de fluid de 240 ml/min, întrucît funcția $\lambda(\theta)$ pentru experiențele *E*49 și *E*50 se menține în jurul valorii unitare pînă la $\theta = 1$, pe cînd în cazul experienței *E*48 se menține pînă la $\theta = 2{,}5$.

În toate cazurile analizate se constată că pentru obținerea unui grad de amestecare ridicat, cît mai apropiat de condițiile de amestecare perfectă, este indicat să se lucreze în următoarele condiții:

— turație 1 480 rot/min și debit cuprins între 50 și 120 ml/min, cu sens descendent creat de palete (*E*31, *E*33, fig. 4);

— pentru debite mai mari de 120 ml/min, sensul imprimat de palete trebuie să fie mixt, la aceeași turație (*E*48, fig. 6).

Pentru aceste condiții valoarea funcției $\lambda(\theta)$ se menține foarte apropiată de unitate pe un domeniu foarte larg de timp redus (pînă la $\theta = 3$ și chiar peste această valoare), ceea ce înseamnă că amestecarea din reactor este în aceste condiții o amestecare „perfectă".

Gradul de apropiere de condițiile ideale de amestecare perfectă poate fi estimat și prin compararea pe un grafic semilogaritmic a curbelor $E(\theta)$, determinate din date experimentale, și a curbei $E(\theta)$ teoretică. Curba $E(\theta)$ pentru un reactor ideal cu amestecare perfectă este dată de relația:

$$E(\theta) = e^{-\theta}$$

care, reprezentată în coordonate semilogaritmice, dă o linie dreaptă (fig. 7). Abaterea de la linia dreaptă a

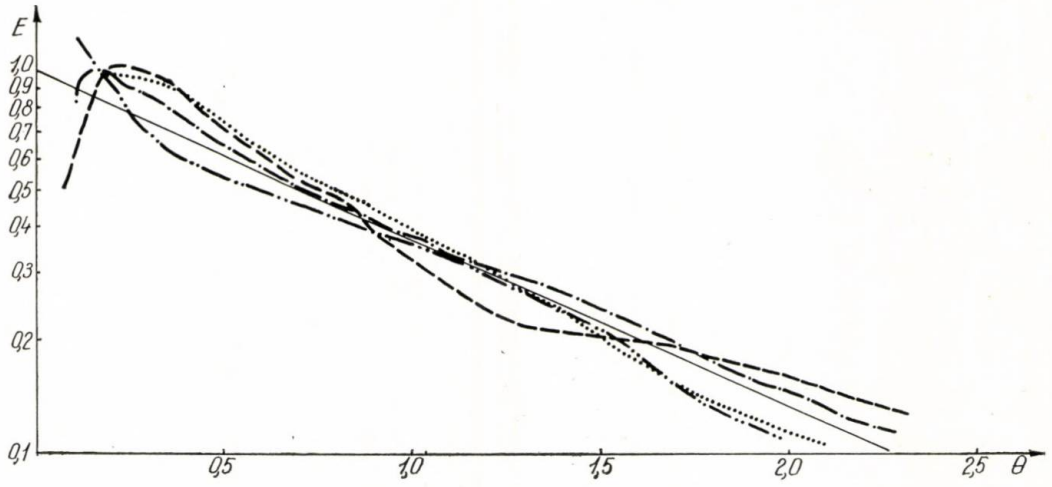


Fig. 7: E (θ) = eθ ; — — — 0 t/min; 120 ml/min *E* 11:
—·—· 1 480 t/min; 50 ml/min *E* 33; · · · · 1 480 t/min; 120 ml/min *E* 31; —··— 1 480 t/min; 240 ml/min *E* 48.

curbelor $E(\theta)$ reale pentru reactorul dat va corespunde cu abaterea de la condițiile de amestecare perfectă. Se constată că, pentru condițiile de lucru alese, curbele se apropie foarte mult de linia dreaptă, caracteristică amestecării perfecte.

Brisk și colaboratorii [5] au analizat un reactor cu amestecare cu volum mic, fără palete în interior, și au ajuns la concluzia că, pentru obținerea unui grad de amestecare ridicat, trebuie să se lucreze la debite mai mari de 100 ml/min. În cazul reactorului propus, prezența paletelor face ca gradul de amestecare să fie ridicat chiar la debite mai mici de 50 ml/min.

În ceea ce privește turația, valoarea optimă depinde de volumul reactorului, de forma dispozitivului de fixare a casetelor cu catalizator (circular sau cruciform). Trotter [6] a lucrat la o turație de 400—1 100 rot/min, Ford și Perlmutter [7] la 2 000 rot/min, Carberry [8] la 1 600 rot/min; în acest fel se constată că turația aleasă, de 1 480 rot/min, se încadrează în limitele valorilor vitezelor de rotație utilizate în literatura de specialitate.

Bibliografie

1. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, București, 1967.
2. Carberry, J. J. În: Ind. Eng. Chem., **56**, 1964, p. 39.
3. Rașeev, S., Domnești eanu, R. și Buricatu, I. În: Rev. Chim. 21, nr. 6, 1970, p. 361.
4. Sburlea, Gh. Referat teză doctorat, I.P.G.G., București, 1968.
5. Brisk, M. L., Day, R. L., Jones, M. și Warren, J. B. În: Chem. Eng., Trans. of the Inst. of Chem. Eng., 46, nr. 1, 1968 p. T3.
6. Trotter, I. P., Thesis, citat din Brisk, M. L. și colab.
7. Ford, F. E. și Perlmutter, D. D. În: Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 371.
8. Carberry, J. J. În: Ind. Eng. Chem., **58**, 1966, p. 164.

◇ ◇ ◇

Ştiri din întreprinderi

Noi sortimente din gaz metan

Cercetările întreprinse de către un colectiv de la Institutul de cercetări pentru chimizarea gazului metan „CHIMIGAZ" din Mediaș au dus la obținerea unor noi sortimente de produse auxiliare solicitate în industria textilă și cea a pielăriei. Este vorba de produsul denumit „Romacril F. A. 48 B", un liant utilizat la cașerarea spumei poliuretanice (burete) pentru țesăturile textile, de « Romacril E. L. P. 500 », liant termoplastic folosit în industria de încălțăminte și „Romacril E.H.C. 1", liant pentru pasta de cretare folosită în industria hîrtiei. Noile produse au trecut cu succes probele efectuate în fază-pilot și în faza de experimentare industrială.

La „CHIMIGAZ" — Mediaș a fost elaborată tehnologia mai multor produse din aceeași serie, între care lianți utilizați pentru fixarea pigmenților în industria textilă și pentru corectarea fețelor de piele.

Noi aliaje de aluminiu

O dată cu sporirea producției, Uzina de aluminiu—Slatina a asimilat o gamă largă de aliaje cu caracteristici tehnico-funcționale superioare, necesare în diferite ramuri industriale. Astfel, s-a introdus în producție sortimentul R.R. 59, folosit la construirea pistoanelor pentru locomotivele Diesel. De asemenea, se produce și aliajul A S 7, G.O. 6, necesar la confecționarea palierelor de la motoare.

A. Marcu, S. Şerban, C. Făgărăşanu, Elisabeta Belea şi Adriana Făclieru

PREPARAREA MOLIBDATULUI NORMAL DE FIER $[Fe_2(MoO_4)_3]$ PRIN REACŢIE ÎN FAZA SOLIDĂ

Existenţa şi prepararea molibdatului normal de fier [$Fe_2(MoO_4)_3$], precum şi caracteristicile fizico-chimice ale acestei substanţe prezintă interes atît din punct de vedere teoretic cît şi aplicativ.

Primele lucrări în această direcţie s-au făcut pentru determinarea compoziţiei şi structurii ferimolibdatului natural, prin comparare cu un molibdat normal de fier preparat sintetic [1].

Pentru acelaşi scop, Kerr şi Thomas [2] prepară un molibdat de fier prin precipitarea molibdatului de sodiu cu clorură ferică, obţinînd o pulbere de culoare galben-strălucitor, pentru care propun formula $Fe_2(MoO_4) \cdot nH_2O$.

Această formulă este însă în contradicţie cu analiza chimică a compusului, făcută de Kerr şi Thomas din care rezultă compoziţia 1 Fe_2O_3: 3,9 MoO_3: 10,5 H_2O. De asemenea termograma prezentată nu indică existenţa unui punct de topire pînă la 1 000°C.

Alte cercetări privind proprietăţile aliajelor Mo — Fe şi comportarea amestecului de oxid de molibden şi fier la temperaturi ridicate au pus în evidenţă formarea molibdatului normal de fier.

Deşi infirmată de unii autori [3, 4], posibilitatea reacţiei în fază solidă dintre Fe_2O_3 şi MoO_3 a fost confirmată de Kosmanov [5], care obţine, prin calcinarea la 700°C a unui amestec de $Fe_2O_3(Fe_3O_4)$ şi MoO_3, un compus de culoarea „nisipului strălucitor", cu temperatura de topire de aproximativ 940°C şi pe care îl caracterizează röntgenografic ca o fază distinctă. Autorul numeşte această fază „γ" şi o consideră ca un oxid dublu de fier şi molibden fără a-i stabili însă formula.

Jäger şi colaboratorii [6], într-un studiu al sistemului ternar fier-molibden-oxigen, determină, din curbele de răcire şi analizele röntgenografice, pentru sistemul Fe_2O_3 — MoO_3, formarea unei combinaţii de culoare verde, avînd compoziţia corespunzătoare formulei $Fe_2(MoO_4)_3$ şi care se topeşte congruent la 956°C. Apariţia şi dezvoltarea utilizării catalizatorilor feromolibdenici folosiţi în reacţiile de oxidare a dus în ultimii ani la aprofundarea cercetărilor privind obţinerea şi proprietăţile molibdatului normal de fier, care pare să fie componentul activ principal al acestor catalizatori [7, 8].

Kuzneţova şi colaboratorii [9] prepară molibdatul normal de fier precipitînd prin amestecarea rapidă a soluţiilor de molibdat de sodiu şi clorură ferică, luate în raport stoichiometric pentru formarea molibdatului normal de fier, la temperatura camerei, obţinînd după uscare o pulbere de culoare galbenă, care se topeşte în intervalul de temperatură 954—980°C.

Pe baza analizei chimice şi a determinărilor de spectroscopie în infraroşu şi difracţie de raze X, autorii consideră că produsul obţinut corespunde formulei $Fe_2(MoO_4)_3$ 1,8 H_2O.

Boreskov şi colaboratorii [7], studiind compoziţia şi activitatea unor catalizatori ferimolibdenici, consideră că în cazul precipitării prin amestecarea heptamolibdatului de amoniu şi azotatului feric la pH = 2 şi 70°C este necesar un exces de molibden pentru angajarea integrală a fierului în reacţia de formare a molibdatului normal de fier şi, deci, obţinerea pe această cale a unui molibdat normal de fier pur este puţin probabilă.

După alţi cercetători există posibilitatea ca în timpul precipitării sărurilor solubile de molibden şi fier să se formeze heteropolimolibdaţi [10].

Neconcordanţele datelor citate în literatură privind atît obţinerea molibdatului normal de fier cît şi unele proprietăţi caracteristice ale acestor substanţe, cum sînt: culoarea, punctul de topire şi spectrul difracţiei de raze X, au determinat efectuarea unui studiu pentru obţinerea şi caracterizarea fizico-structurală a molibdatului normal de fier. Pentru prepararea molibdatului normal de fier, s-a utilizat metoda uscată prin reacţia în fază solidă între Fe_2O_3 şi MoO_3.

De asemenea, avînd în vedere paramagnetismul molibdatului normal de fier pus în evidenţă prin rezonanţă electronică de spin (7), autorii şi-au propus ca în această lucrare să determine şi susceptibilitatea magnetică a molibdatului normal de fier, constantă magnetică nepublicată pînă în prezent în literatura de specialitate.

Partea experimentală

Pentru efectuarea reacţiei în fază solidă dintre Fe_2O_3 şi MoO_3 s-au folosit substanţele:

Fe_2O_3 obţinut prin descompunerea termică a azotatului feric p.a. şi calcinare la 700°C, timp de 12 ore.

MoO_3 p.a. purificat prin sublimare.

Amestecul de Fe_2O_3 — MoO_3 în raport molar 1:3 s-a omogenizat într-un vibrator Ardenne, timp de 30 min după care s-a vidat o oră la 10^{-2} mm Hg şi s-a pastilat sub o presiune de 200 kgf/cm². Pastilele obţinute, de formă cilindrică, cu dimensiunile ∅ 6 × 5 mm, s-au tratat termic într-un creuzet de cuarţ cu capac, după următorul program:

100°C 1 oră; 200 °C 1 oră; 300°C 1 oră; 400°C 1 oră; 500°C 1 oră; 600°C 12 ore; 700°C 12 ore.

Amestecul de oxizi s-a analizat prin determinări de susceptibilitate magnetică înainte şi după tratamentul termic.

Produsul obţinut în urma tratamentului termic s-a studiat prin analiză termică diferenţială şi termică gravimetrică, spectroscopie în infraroşu, rezonanţă electronică de spin şi difracţie de raze X.

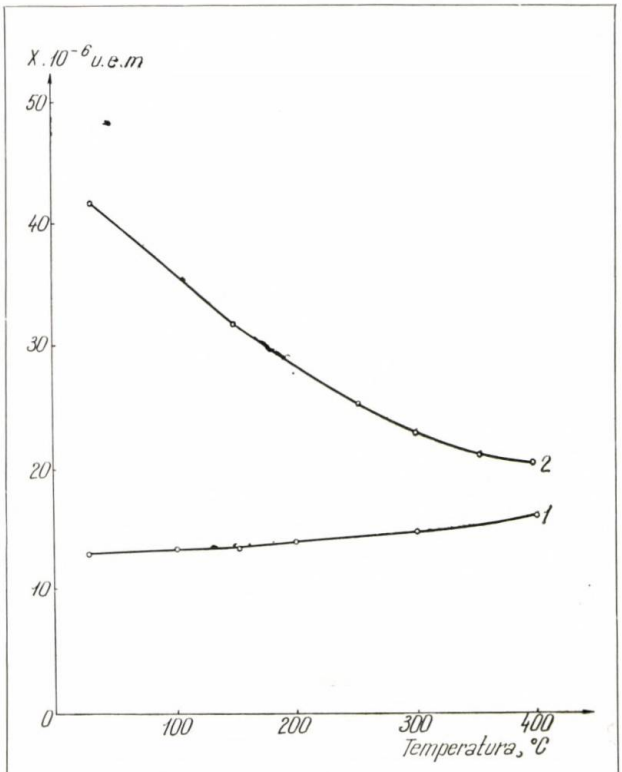


Fig. 1. Variația susceptibilității magnetice cu temperatura pentru amestecul 1 Fe_2O_3: 3MoO_3:
1 — înainte de tratamentul termic; *2* — după tratamentul termic.

1. *Susceptibilitatea magnetică*

Determinările de susceptibilitate magnetică s-au făcut cu o balanță tip Curie-Cheneveau cu amplificare optică. Intensitatea cîmpului magnetic a fost de 5 000 Oe. Etalonarea balanței s-a făcut cu sare Mohr p.a., la 25°C. Determinările s-au efectuat în intervalul de temperatură 25—400°C.

În figura 1, se reprezintă variația susceptibilității magnetice în funcție de temperatură pentru amestecul de oxizi Fe_2O_3—MoO_3 înainte și după tratamentul termic.

Creșterea ușoară a susceptibilității magnetice cu creșterea temperaturii pentru amestecul de oxizi înainte de tratamentul termic (curba *1*), este în concordanță cu antiferomagnetismul oxidului feric care de fapt determină comportarea magnetică a amestecului.

Susceptibilitatea magnetică a oxidului de molibden, este $0{,}02 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. [11] și practic nu variază cu creșterea temperaturii.

Ipoteza producerii unei combinații chimice în timpul încălzirii care ar putea să determine variația susceptibilității magnetice s-a exclus avînd în vedere identitatea valorilor determinate atît la urcarea cît și la coborîrea temperaturii.

Comportarea magnetică net diferită a amestecului de oxizi după tratamentul termic, schimbarea culorii de la violet cenușiu la verde și omogenitatea produsului obținut indică în mod clar formarea unui compus chimic paramagnetic care la 25°C are susceptibilitatea magnetică $\chi = (41{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-6}$ u.e.m., valoare care nu variază cu intensitatea cîmpului magnetic.

2. *Analiza termică diferențială și termică gravimetrică*

Analiza termică diferențială și termică gravimetrică s-a executat cu o balanță Ugine — Eyrod SETARAM B-60 pe care este cuplat sistemul termic diferențial.

Viteza de creștere a temperaturii a fost de 500°C/h.

Termograma produsului obținut după tratamentul termic al amestecului de oxizi Fe_2O_3 — MoO_3 este dată în figura 2.

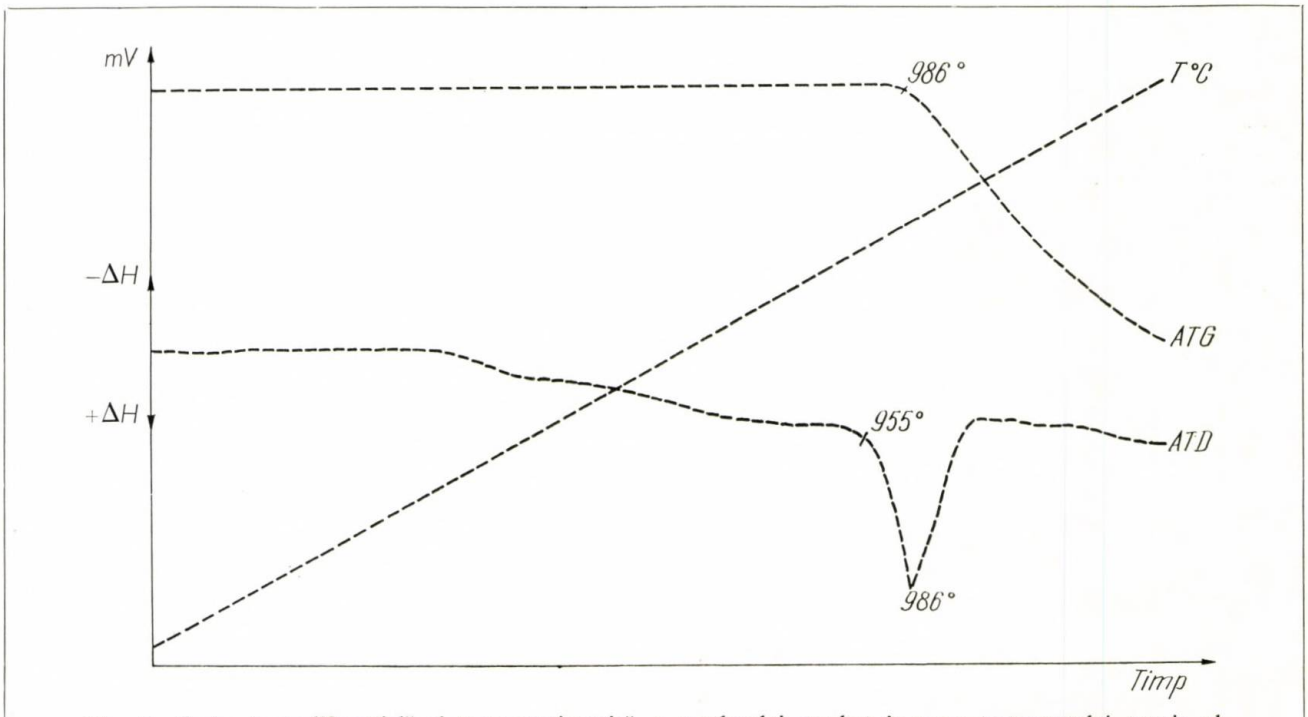


Fig. 2. Curba termodiferențială și termogravimetrică a produsului rezultat în urma tratamentului termic al amestecului 1MoO_4: 3Fe_2O_3 la 700°C.

Lipsa efectului caracteristic sublimării oxidului de molibden la 795°C demonstrează că produsul rezultat în urma tratamentului termic nu mai conține oxid molibdenic liber în limita sensibilității experimentale.

Efectul endoterm înregistrat pe termogramă indică topirea congruentă a probei în intervalul de temperatură 955—986°C, domeniu caracteristic pentru molibdatul normal de fier obținut prin precipitare [7, 8].

Din analiza curbei termogravimetrice rezultă însă că topirea este urmată de descompunerea substanței, fapt care face discutabilă folosirea curbelor de răcire din topitură pentru studiul acestui sistem [6].

3. *Spectroscopie în infraroșu*

Spectrul în infraroșu al produsului rezultat în urma tratamentului termic al amestecului de oxizi Fe_2O_3 — MoO_3, obținut cu un spectrofotometru UR 10, este prezentat în figura 3.

Spectrul în infraroșu al produsului obținut prezintă o singură bandă intensă la 845 cm^{-1}.

Din datele existente în literatură rezultă că banda de la 845 cm^{-1} se situiază într-un domeniu caracteristic tetraedului $[MoO_4]$ [12]. De asemenea spectrul în infraroșu al molibdatului normal de fier obținut prin precipitare [9] prezintă o bandă asemănătoare în acest domeniu.

Pe baza acestor considerente se poate trage concluzia că în produsul obținut pe cale uscată, tot molibdenul este tetracoordinat.

Pentru a preciza dacă substanța obținută este molibdat de fier bivalent, $FeMoO_4$, sau molibdat de fier trivalent, $Fe_2(MoO_4)_3$, s-a efectuat analiza R.E.S

4. *Rezonanță electronică de spin*

Amestecul de oxizi Fe_2O_3 — MoO_3 înainte de tratamentul termic nu a prezentat semnal R.E.S.

Prima derivată a curbei de absorbție R.E.S. pentru produsul rezultat în urma tratamentului termic al amestecului de oxizi Fe_2O_3 — MoO_3 este reprezentată în figura 4 și a fost obținută cu un aparat JES — 3 B.

Valoarea factorului $g = 2{,}000 \pm 0{,}002$ și simetria semnalului care confirmă izotropia factorului g permit să se facă ipoteza că semnalul observat se datorește ionilor Fe^{3+} și, deci, cel mai probabil formula produsului obținut este $Fe_2(MoO_4)_3$.

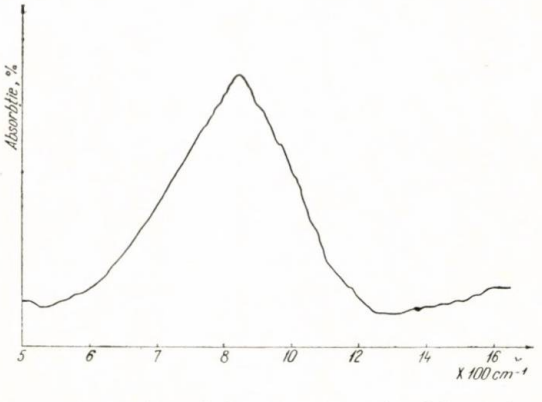


Fig. 3. Spectrul în infraroșu al produsului rezultat în urma tratamentului termic al amestecului $1MoO_3$: $3Fe_2O_3$ la 700°C.

5. *Difracție de raze X*

Pentru confirmarea rezultatelor enunțate mai sus s-a efectuat debyegrama produsului rezultat în urma tratamentului termic al amestecului de oxizi Fe_2O_3 — MoO_3.

Debyegrama a fost obținută cu un aparat TUR M60 folosind un anticatod de cobalt.

Existența în literatură a mai multor debyegrame care se atribuie molibdatului normal de fier [5, 6, 9] (tabela 1) a făcut însă dificilă identificarea pe această cale a produsului obținut.

Tabela 1

Nr. crt.	$Fe_2O_3 + MoO_3$ după calc. 700°C		$Fe_2(MoO_4)_3$ [5]		$Fe_2(MoO_4)_3$ [6]		$Fe_2(MoO_4)_3$ [9]	
	d/n	I rel.	d/n	I rel.	d/n	I rel.	d/n	I rel.
1	1,287	50	1,283	20				
2	1,319	40						
3	1,337	20	1,334	20				
4	1,353	60	1,362	20				
5	1,393	10	1,395	20				
6	1,413	60	1,409	60			1,41	11
7	1,427	20						
8	1,480	50						
9	1,500	10	1,500	20				
10	1,519	10	1,521	20				
11	1,554	40	1,557	40				
12	1,581	40						
13	1,610	40						
14	1,665	40						
15					1,683	19		
16	1,710	70					1,71	16
17	1,753	10						
18	1,787	50						
19	1,822	10						
20	1,844	10						
21	1,867	50	1,871	40			1,88	14
22	1,902	40						
23	1,940	10						
24	2,016	60						
25	2,059	10						
26	2,100	40			2,099	14		
27	2,152	60	2,16	40			2,13	14
28	2,182	10			2,190	15	2,19	18
29	2,216	40						
30					2,294	38	2,29	9
31	2,357	60	2,38	40			2,35	12
32	2,430	10						
33	2,480	10						
34	2,566	80			2,609	28	2,62	30
35					2,680	12		
36	2,763	60						
37			2,84	40	2,81	13	2,84	20
38	2,896	70	2,89	40	2,869	12	2,88	20
39	3,053	10			2,93	28	2,94	23
40	3,147	70			3,135	38		
41	3,239	10			3,216	53	3,24	34
42	3,352	70	3,34	20				
43					3,42	100	3,45	48
44	3,472	40						
45	3,577	20	3,55	60	3,595	19	3,55	22
46	3,742	100						
47	3,924	40	3,91	100	3,855	78	3,85	100
48	4,014	40	4,06	60	4,018	33	4,06	43
49					4,069	35		
50	4,222	40						
51					4,279	40	4,28	40
52			4,39	60				
53	4,453	20						
54	5,462	20						
55			5,86	20			5,80	19
56							6,32	15

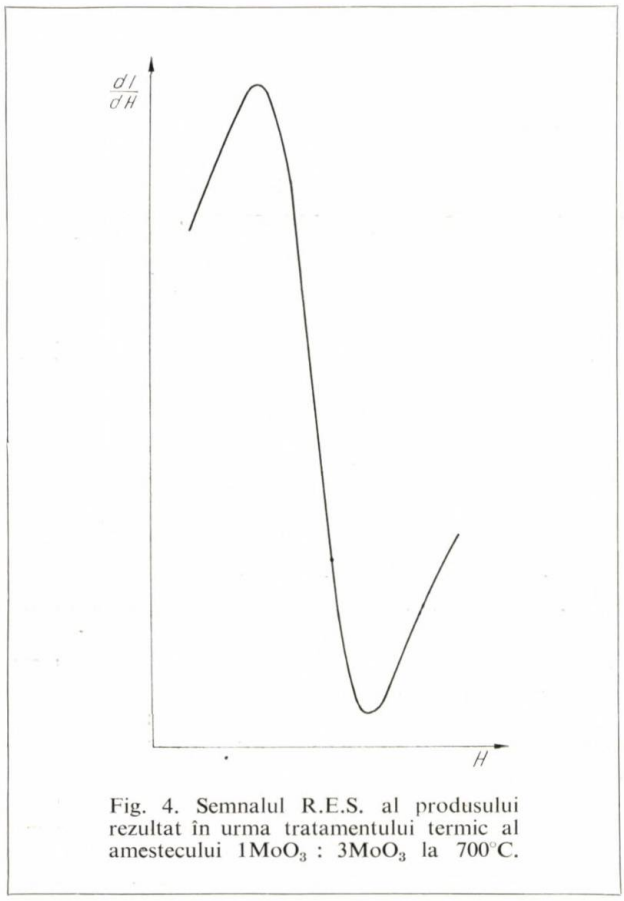


Fig. 4. Semnalul R.E.S. al produsului rezultat în urma tratamentului termic al amestecului $1MoO_3 : 3MoO_3$ la 700°C.

Din tabela 1 se poate observa totuși că debyegrama produsului obținut în urma reacției pe cale uscată între Fe_2O_3 și MoO_3 cuprinde, în general, majoritatea liniilor caracteristice atribuite molibdatului normal de fier.

Concluzii

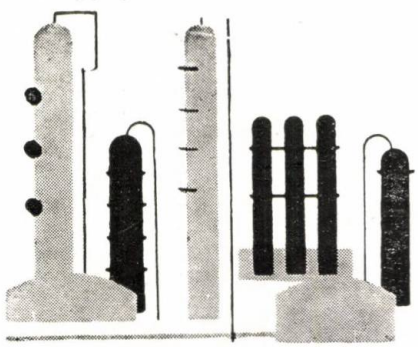
Rezultatele experimentale discutate privind omogenitatea, culoarea, intervalul de topire, spectrul în infraroșu, rezonanța electronică de spin și debyegrama produsului rezultat în urma tratamentului termic efectuat al amestecului de oxizi Fe_2O_3 — MoO_3 în raport molar 1:3 pledează pentru existența molibdatului normal de fier ca singura fază prezentă în produsul obținut.

Pe baza acestor considerente rezultă că molibdatul normal de fier este o substanță solidă, de culoare verde, care se topește congruent între 955 și 986°C și se descompune peste 986°C.

Din punct de vedere magnetic, molibdatul normal de fier este o substanță paramagnetică, care la 25°C are susceptibilitatea magnetică egală cu $(41{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-6}$ u.e.m.

Bibliografie

1. Carrobi, G. Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli, **33**, 1927, p. 139.
2. Kerr, P. F. și Thomas, A. W. În: Amer. Mineralogist, **48**, 1963, p. 14.
3. Tammann, G. și Westerhold, F. În: Z. Annorg. Allg. Chem., **149**, 1925, p. 21.
4. Zelikman, A. N. În: J. Neorg. Him., **I**, 1956, p. 2 778.
5. Kozmanov, I. D. În: J. Fiz. Him., **XXXI**, nr. 7–9, 1957, p. 1 861.
6. Jäger, W., Rahmel, A. și Becker, K. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 7, 1959, p. 435–439.
7. Boreskov, G. K., Kolovertnov, G. D., Kefeli, L. M., Pliasova, L. M., Karakciev, L. G., Mastihin, V. N., Popov, B. I., Dzisko, V. A. și Tarasova, D. V. În: Kinetika i Kataliz, 7, 1966, p. 144.
8. Popescu, A., Szabo, A. și Nicolescu, I. V. În: Rev. Chim. **10**, 1966, p. 602.
9. Kuzneţova, A. S., Skrebkova, L. M., Kefeli, L. M., și Pliasova, L. M. În: Izv. Sib. Otd. Acad. Nauk seria Him. **3**, 1966, p. 61.
10. Baker, L. C. W., Foster, G., Tan, W., Sholnick, F. și Cutcheon, T. P. În: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 2 136.
11. Baudet, J. În: J. Chim. Phys., **58**, 1961, p. 845.
12. Miller, F. A. și Wilkins C. H. În: Anal. Chem., **24**, 1925, p. 1 253.

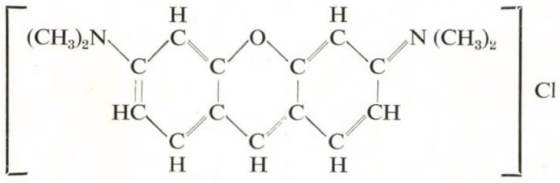


C. Pătroescu

ESTIMĂRI SPECTROFOTOMETRICE ASUPRA REACȚIEI DINTRE In (III) ȘI PIRONINA G

Din literatura de specialitate se constată că pentru determinarea spectrofotometrică a indiului pot fi folosiți cu succes coloranții organici bazici trifenilmetanici [1—3] sau rodaminici [4—7]. În alte lucrări [8—11], autorii au propus coloranții Albastru Victoria, Albastru de Nil A, Albastru de Brilliant Krezol și Fenosafranina, ca reactivi de culoare pentru ionul In (III).

În prezenta lucrare se studiază spectrofotometric reacția dintre In (III) și Pironina G. Colorantul este roșu și se dizolvă în apă cu o evidentă fluorescență galbenă. Formula acestuia este următoarea:



În mediu de HBr, Pironina G reacționează cu In (III), formînd un tetrabromoindat, care se stabilizează prin extracție.

Partea experimentală

Reactivii utilizați:

— Soluție de $InCl_3$, $8{,}75 \cdot 10^{-5}$ M.
— Soluție apoasă de Pironină G, $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ M.
— Acid bromhidric, 40%.
— Acid sulfuric 20 N și bromură de potasiu 2 M.
— Benzen.

Ustensile și aparate: pipete, baloane cotate, pîlnii de separare, cuve, spectrofotometrul VSU-1 și spectrofotometrul Bekman cu înregistrare automată.

Procedeul de lucru

În pîlnii de separare de 50 ml se pipetează între 0,2 și 3,0 ml soluție de $InCl_3$. Se adaugă 6 ml HBr și 1 ml colorant. Se completează cu apă distilată, astfel ca în fiecare pîlnie să existe 10 ml fază apoasă. Probele se agită puternic cu 20 ml benzen, timp de 2 min. În mod analog se pregătește proba-martor, cu deosebirea că în locul soluției de indiu se pipetează 3 ml de apă distilată.

După separarea straturilor, fazele apoase se aruncă, iar fazele benzenice se trec în baloane cotate de 25 ml, spălînd interiorul pîlniilor cu 5 ml benzen, cantitate care completează volumul baloanelor cotate.

În cazul substituirii acidului bromhidric, probele se pregătesc în același mod, însă în loc de HBr se adaugă 4 ml H_2SO_4 și 1 ml soluție de bromură de potasiu.

Interpretarea rezultatelor și concluzii

Aciditatea soluției. S-a studiat modul în care concentrația acidului bromhidric influențează asupra extincției (fig. 1). În vederea aplicării colorantului la determinarea indiului din diferite probe, s-a cercetat și modul în care acidul bromhidric poate fi substituit cu un amestec format din H_2SO_4 și KBr. Rezultatele sînt prezentate în figura 2.

Din figurile 1 și 2 se observă că extincția are o valoare maximă cînd aciditatea soluției este de 3,5—5 N HBr sau de 7—14 N H_2SO_4.

În figura 3 se prezintă extractibilitatea procentuală a indiului în funcție de concentrația acidului brom-

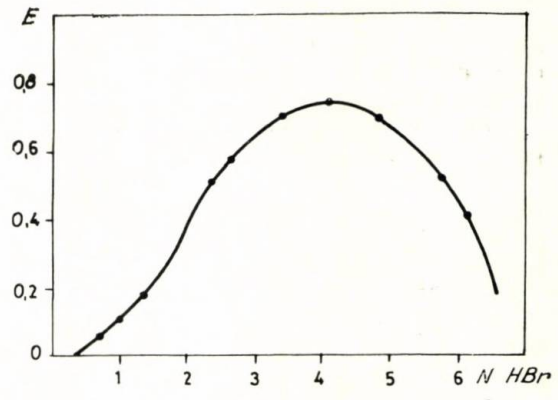


Fig. 1. Variația extincției în funcție de concentrația HBr. Cuve de 5 mm, $\lambda = 530$ nm.

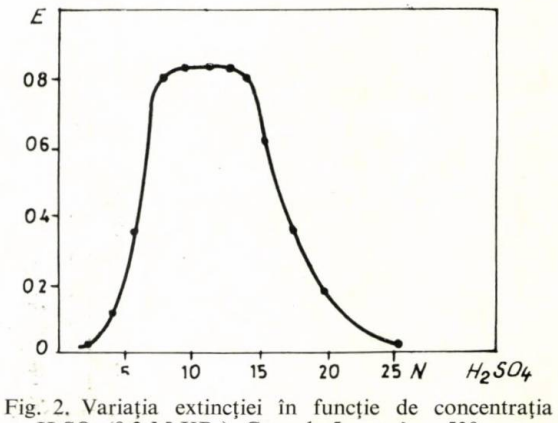


Fig. 2. Variația extincției în funcție de concentrația H_2SO_4 (0,3 M KBr). Cuve de 5 mm, $\lambda = 530$ nm.

Tabela 1

DETERMINAREA RADIOMETRICĂ A RAPORTULUI DE REPARTIȚIE ȘI EXTRACTIBILITĂȚII INDIULUI ÎN REACȚIA CU PIRONINA G

$C_{In} = 0{,}435 \cdot 10^{-4}$M; $C_R = 6.6 \cdot 10^{-4}$M; $V_a = V_0 = 10$ ml; $S_0 = B$

C_{HBr}, N	1,36	2,04	2,72	3,42	4,08	4,76
q	0,055	0,200	0,339	0,520	2,616	2,337
e, %	5,27	16,67	25,34	34,23	72,34	70,04

$C_{In} = 0{,}435 \cdot 10^{-4}$M; $C_{HBr} = 1{,}36$ N; $V_a = V_0 = 10$ ml; $S_0 = B$

$C_R \cdot 10^{-4}$ M	6,6	9,9	13,2	16,5	19,8
q	0,055	0,068	0,075	0,093	0,100
e, %	5,27	6,37	7,10	8,57	9,12

$C_R = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ M; $C_{HBr} = 4{,}08$ N; $V_a = V_0 = 10$ ml; $S_0 =$ Benzen

$C_{In} \cdot 10^{-4}$ M	0,087	0,435	0,870	1,305	1,740
q	1,069	1,209	1,193	1,200	0,961
e, %	51,68	54,74	54,40	54,50	49,00

$C_{In} = 0{,}435 \cdot 10^{-4}$ M; $C_R = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ M; $C_{HBr} = 4{,}08$ N; $V_a = V_0 = 10$ ml

S_0	B	B + Eter 1 : 1	B + A 2 : 1	B + MEC 4 : 1	B + MEC 2 : 1	B + IzoMBC 2 : 1	B + CicloH 2 : 1
q	1,209	1,833	17,073	28,401	74,148	81,276	205,430
e, %	54,74	64,71	93,64	96,59	98,66	98,78	99,51

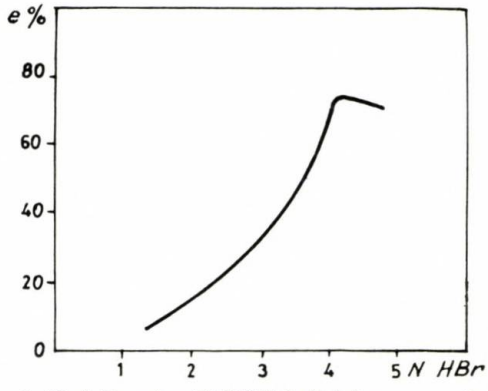


Fig. 3. Variația extractibilității indiului cu concentrația HBr.

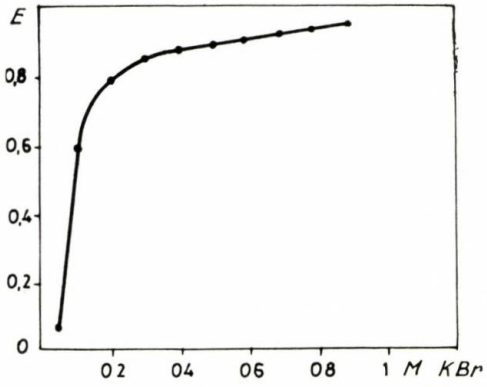


Fig. 4. Variația extincției cu concentrația KBr (H_2SO_4 = = 10 N). Cuve de 5 mm, $\lambda = 530$ nm.

În tabela 1, prescurtările au următoarele semnificații: C_{In}, C_{HBr}, C_R – concentrațiile inițiale de indiu, acid și, respectiv colorant din faza apoasă; q – raportul de repartiție a indiului între faze; e – extractibilitatea indiului; V_a – volumul fazei apoase; V_0 – volumul fazei organice; S_0 – solventul organic folosit; B – benzen; A – acetonă; IzoMBC – izometilbutilcetonă; MEC – metiletilcetonă; CicloH – ciclohexanonă.

hidric. Comparînd figurile 1 și 3 se ajunge la concluzia că atît extincția, cît și extractibilitatea trec prin valori maxime cînd concentrația acidului bromhidric este de 4,08 N. Din figura 4 reiese cantitatea necesară de bromură de potasiu în cazul folosirii acidului sulfuric.

Concentrația colorantului. În figura 5 se arată dependența extincției de concentrația colorantului din soluție. Din grafic rezultă că reacția decurge optim dacă se realizează o concentrație a colorantului de $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ M.

Prin studii radiometrice de repartiție (tabela 1) se constată că, la aciditați mici, cantitatea de colorant influențează puțin asupra extractibilității indiului. Astfel, variind concentrația colorantului între 6,6 și $19{,}8 \cdot 10^{-4}$ M, extractibilitatea crește cu mai puțin de 4%. La aciditați mari, extractibilitatea indiului este puternic influențată de concentrația colorantului. Astfel, pentru aceeași concentrație inițială de indiu și pentru aciditate constantă (4,08 N), extractibilitatea crește de la 54,74 la 72,34% cînd concentrația colorantului variază între $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ și $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ M.

Influența lungimii de undă. Bromoindatul de Pironină G prezintă o absorbție maximă a luminii la $\lambda = 530$ nm. Din figura 6 rezultă că absorbția maximă se află la aceeași lungime de undă pentru diferite concentrații de HBr. La aceeași lungime de undă

absoarbe și colorantul, însă acesta se extrage atît de puțin în solvent (benzen), la aciditatea de 4,08 N HBr, încît nu influențează sensibil asupra determinărilor, astfel că citirile extincțiilor probelor se pot face și față de solvent.

Alegerea solventului. Din tabela 1 se observă că extractibilitatea maximă se obține cînd se folosește ca solvent amestecul format din benzen și ciclohexanonă (2/1). Însă, așa cum se știe, cetonele dizolvă și o cantitate însemnată de colorant liber, și din această cauză, în studiile spectrofotometrice s-a folosit ca extractant benzenul singur.

Volumul fazelor. În toate experiențele, raportul dintre volumul apos și volumul solvent organic a fost păstrat constant ($V_a = 10$ ml, $V_0 = 25$ ml).

Graficul de etalonare. În figura 7 se prezintă graficul de etalonare. Din grafic rezultă că legea Lambert-Beer se verifică pînă la 1,2 μg In/ml extras sau pînă la 3 μg In/ml apos. Acest calcul rezultă din raportarea întregii cantități de indiu la faza organică și respectiv la faza apoasă. Dacă se ține cont de raportul de repartiție (tabela 1) ar însemna ca aceste limite să se reducă la jumătate, prin raportarea parțială a indiului la cele două faze.

Un calcul sumar arată că, executînd reacția în H_2SO_4 + KBr și raportînd întreaga cantitate de indiu la faza organică, coeficientul molar de extincție exprimat în $l.mol^{-1}.cm^2$ este $9,5 \times 10^4$.

De asemenea, din tabela 1 rezultă că raportul de repartiție a indiului între cele două faze rămîne aproape constant cînd concentrația indiului variază în limitele legii Beer.

Interferențe. Reacția dintre In (III) și Pironina G nu este deranjată de un număr relativ mare de elemente, asemănătoare prin proprietăți cu indiul.

În condițiile optime de reacție, menținînd constantă concentrația indiului și adăugînd cantități variabile din ionii altor metale, s-a ajuns la concluzia că această reacție nu este deranjată pînă la rapoartele: In/Fe (III), Au (III)=1/1; In/V (V)=1/5; In/Sb (III), Ge (IV) = 1/10; In/Sn (II) = 1/20; In/T1 (I) Zn (II), Hg (II) = 1/25; In/Cu (II) = 1/50; In/Ga (III), As (III), Cd (II), Pb (II) = 1/100; In/Zr (IV) =1/200; In/Bi (III) = 1/300; In/Ni (II)= 1/500; In/Al (III) = = 1/2 000 și In/Ba (II) = 1/5 000.

Raportul de combinare. Respectînd condițiile reacției, pentru determinarea raportului de combinare s-au folosit trei perechi de soluții izomolare și s-au trasat curbele din figura 8.

Se subliniază faptul că, în efectuarea acestor determinări, colorantul trebuie adăugat ultimul și agitarea să se facă imediat. În caz contrar, o parte din colorant se descompune pe seama acidității puternice a soluției. Din figura 8 se observă că raportul de combinare $InBr_4^-$/Pironină G = 1/1. Notînd colorantul organic bazic prin B^+X^-, mecanismul reacției este următorul:

$$B^+X^- + HInBr_4 = B^+InBr_4^- + HX.$$

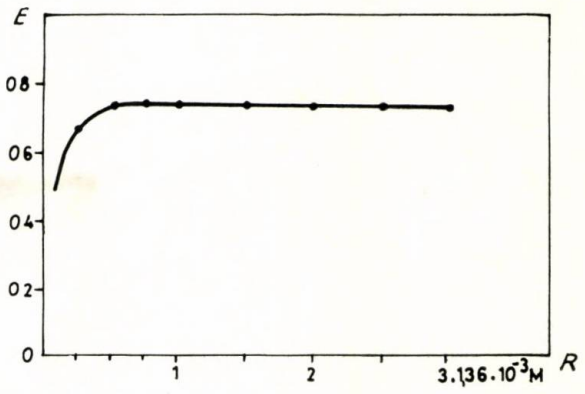


Fig. 5. Variația extincției cu concentrația colorantului *R*. Cuve de 5 mm, λ = 530 nm.

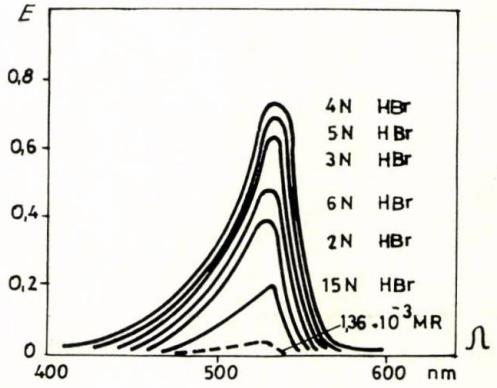


Fig. 6. Variația extincției în funcție de lungimea de undă și de concentrația acidului bromhidric. Cuve de 10 mm.

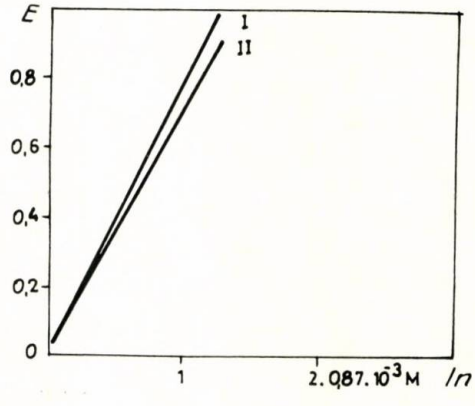


Fig. 7. Stabilirea curbei de etalonare.
I—8N H_2SO_4 + 0,3M KBr; *II*—4,08N HBr. Cuve de 10 mm, λ = 530 nm.

Constanta de instabilitate. Ținînd seama de condițiile optime în care decurge reacția, pentru determinarea constantei de instabilitate s-au folosit trei perechi de soluții neizomolare. Datele experimentale au fost necesare la construirea curbelor din figura 9.

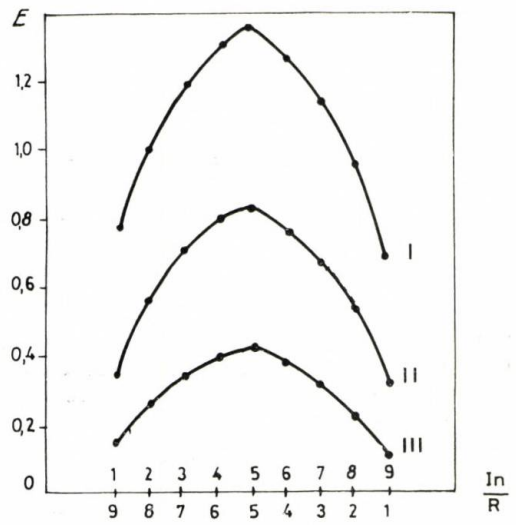


Fig. 8. Graficul pentru determinarea raportului de combinare:

I—3,40 · 10^{-4}M; *II*—2,61 · 10^{-4}M; *III*—1,74 · 10^{-4}M. Cuve de 10 mm, λ = 530 nm.

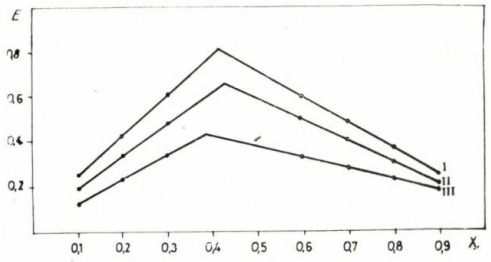


Fig. 9. Graficul pentru determinarea constantei de instabilitate:

I — { 1,74 · 10^{-4}M Indiu; 6,96 · 10^{-4}M Pironină G

II — { 1,74 · 10^{-4}M Indiu; 5,22 · 10^{-4}M Pironină G

III — { 8,70 · 10^{-5}M Indiu; 6,96 · 10^{-4}M Pironină G

Cuve de 10 mm, λ = 530 nm.

Din aceste date s-a calculat valoarea constantei de instabilitate K a bromoindatului de Pironină G, redată în tabela 2.

Tabela 2

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE, K

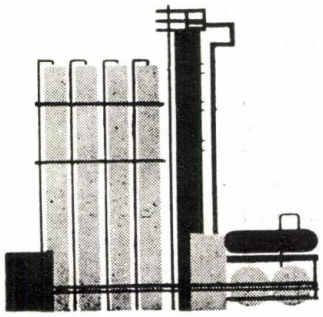
Nr. crt.	Concentrația molară In (III) Pironina G	$p = \frac{G'}{G}$	X_{max}	K
1	8,70 · 10^{-5} 6,96 · 10^{-4}	8	0,38	3,03 · 10^{-4}
2	1,74 · 10^{-4} 5,22 · 10^{-4}	3	0,425	2,84 · 10^{-4}
3	1,74 · 10^{-4} 6,96 · 10^{-4}	4	0,415	1,93 · 10^{-4}

Valoarea medie . . . 2,6 · 10^{-4}

În concluzie reacția dintre In (III) și Pironina G îndeplinește toate condițiile pentru a fi propusă ca metodă spectrofotometrică de analiză.

Bibliografie

1. Hsii, S. C. și Wang, C. C. În: K'o Hscüch Tiung Pao, **13,** 1959, p. 430.
2. Liteanu, C. și Cordoș, E. În: Bull. Inst. Politeh. Iași, **7,** 1969, p. 127.
3. Matsuo, T., Funada, S., Koide, S. și Suzuki, M. În: Bunseki Kagaku, **8,** nr. 13, 1964.
4. Blyum I. A. și Dushina, T. K. În: Zavodsk. Labor., **25,** 1959, p. 137.
5. Levin, I. S. și Azarenko, T. G. În: Zavodsk. Labor., **28,** 1962, p. 313.
6. Babko, A. K. și Chalaya, Z. I. În: Zh. Anal. Khim., **18,** nr. 5 1963, p. 570.
7. Glovadskii, I., Golovina, A. P., Levshin, L. V. și Mittsel, I. În: Zh. Anal. Khim., **19,** nr. 6, 1964, p. 693.
8. Popa, Gr. și Pătroescu, C. În: Anal. Univ. București, Ser. St Nat. Chimie, **1,** 1966, p. 51.
9. Popa, Gr. și Pătroescu, C. În: Rev. Chim., **18,** nr. 4, 1967, p. 244.
10. Popa, Gr. și Pătroescu, C. În: Rev. Chim., **18,** nr. 5, 1967, p 300.
11. Popa, Gr. și Pătroescu, C. În: Rev. Roumaine Chim., **12,** 1967, p. 447.



A. Szabò, P. Szentgyörgyi şi C. Bratu

ANALIZE CROMATOGRAFICE DE RADIOIZOTOPI PRIN COLECTAREA AUTOMATĂ A PROBELOR

În literatura de specialitate sînt descrise o serie de cromatografe pentru lichide, o parte dintre ele fiind fabricate în serie. Unele cromatografe sînt prevăzute cu detectoare de probe adecvate, fără colectarea fracţiunilor. Altele — cu aplicabilitate mai largă — sînt prevăzute cu instalaţii de colectare fracţionată a probelor. Acestea se bazează pe asocierea adecvată a unei coloane cromatografice, cu umplutură de absorbant sau schimbător de ioni şi cu un dispozitiv automat pentru colectarea diferitelor fracţiuni de lichide. Acest dispozitiv este de tip carusel, pe tamburul căruia sînt aşezate eprubete colectoare. Aducerea unei eprubete goale în dreptul coloanei cromatografice se face fie prin intermediul unui mecanism de ceasornic, fie cu ajutorul unui sistem de pîrghii asociat cu electromagnet. Comanda acestora se realizează după următoarele principii:

a. Efluentul coloanei cromatografice se scurge într-un recipient care se goleşte în eprubeta colectoare după atingerea unei greutăţi prestabilite a lichidului colectat. Golirea recipientului comandă şi schimbarea poziţiei tamburului de colectare.

b. Lichidul se colectează mai întîi într-un sifon care, după umplere, se goleşte, de asemenea, într-o eprubetă colectoare. După atingerea unui anumit nivel de lichid în sifon, lichidul închide contacte electrice sau capacitive, cuplate cu relee care dau comandă pentru aducerea unei eprubete goale în faţa sifonului.

c. Cantitatea de efluent din coloană se dozează prin numărarea picăturilor de efluent, printr-o metodă capacitivă fotoelectrică sau electrică. După scurgerea unui anumit număr de picături, un dispozitiv electronic dă comanda pentru mişcarea colectorului de fracţiuni.

d. Schimbarea poziţiei tamburului pe care se găsesc eprubetele colectoare se face în intervale egale de timp, neţinînd cont de cantitatea de lichid colectată, printr-un mecanism de ceasornic sau dispozitiv electronic.

Toate aceste dispozitive sînt fie prea complicate, faţă de tehnica simplă a cromatografiei, fie sînt puternic influenţate de concentraţia ionică şi de conductibilitatea electrică a lichidului. Funcţionarea lor nu este sigură în cazurile în care metoda cromatografică de analiză impune variaţia foarte largă a acestor mărimi. De aceea, autorii prezentei lucrări au conceput şi au realizat un cromatograf automat, care elimină aceste dezavantaje prin utilizarea unui element nou pentru comanda dispozitivului colector, independent de greutatea efluentului, concentraţia ionică, conductibilitatea electrică sau proprietăţile de dielectric ale efluentului. Această comandă se dă de către o sursă radioactivă ermetic închisă într-un plutitor aşezat în sifonul colector al coloanei cromatografice. Comanda radioactivă este recepţionată de un detector de radiaţii în momentul cînd sursa s-a ridicat în sifon la o anumită înălţime, poziţie determinată de volumul efluentului. Detectorul comandă un bloc electronic, prin intermediul căruia se acţionează asupra mecanismului electromagnetic de schimbare a poziţiei colectorului de fracţiuni.

Cromatograful construit de autori se compune din patru părţi principale (fig. 1):

1. Sistemul de alimentare a coloanei cromatografice (poz. *5*, *6*, *7* şi *15*).
2. Coloana cromatografică (poz. *1*, *8* şi *9*).
3. Colectorul de fracţiuni (poz. *12* şi *14*).
4. Dispozitivul automat de comandă radioactivă.

În cele ce urmează se descriu aceste părţi componente.

Lichidul ce trebuie trecut prin coloană (proba de analizat, eluentul, apa de spălare etc.) se pune în rezervorul de alimentare *5* (un vas Mariotte), de unde prin sifonul *7* acesta ajunge în rezervorul de nivel constant *6*. Rezervorul de nivel constant este legat

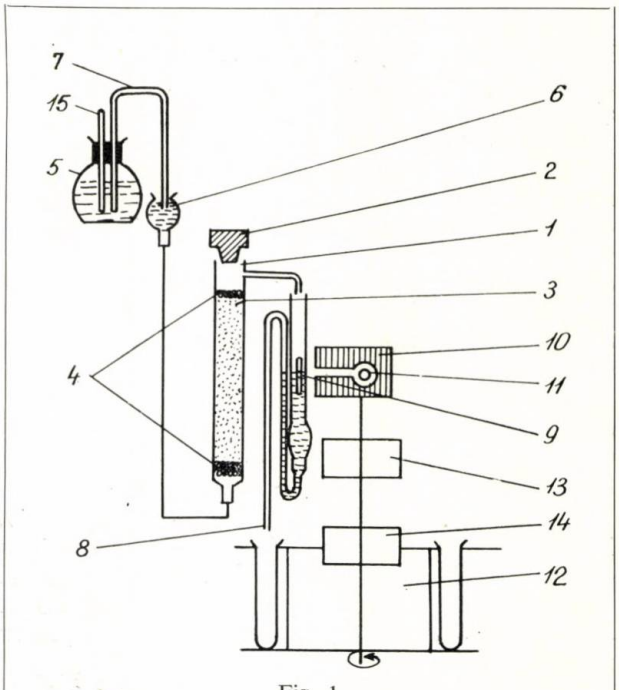


Fig. 1.

de partea inferioară a coloanei cromatografice *1* printr-un tub flexibil. Cele două rezervoare se află pe un suport comun, avînd posibilitatea de a le deplasa pe verticală față de poziția coloanei cromatografice, cu scopul de a varia presiunea hidrostatică aplicată. Debitul de lichid ce trece prin coloană este determinat de rezistența hidraulică a coloanei, precum și de distanța *H* dintre capătul de ieșire a lichidului din coloană și nivelul din rezervorul de nivel constant, fixat de poziția capătului tubului *15* din vasul de alimentare. La deplasarea rezervoarelor pe verticală, schimbîndu-se distanța *H* se schimbă și debitul. Asigurarea nivelului constant cu ajutorul celor două rezervoare rezolvă, deci, și alimentarea coloanei la debit constant.

Curgerea lichidului în coloana cromatografică a instalației are loc în flux ascendent, evitînd astfel tasarea stratului de umplutură după funcționarea îndelungată a coloanei. Umplutura corespunde analizelor ce urmează să fie efectuate: adsorbant cationic sau anionic. Pentru granulație se recomandă ca dimensiunile particulelor să fie cuprinse între 0,2 și 0,5 mm. Efluentul coloanei se colectează mai întîi în sifonul *8*, în care se găsește plutitorul conținînd sursa radioactivă *9*. Activitatea acestei surse gama active de cobalt 60 este de 50 microcurie. În momentul umplerii complete a sifonului, lichidul se scurge în eprubeta colectoare aflată sub sifon. Instalația este prevăzută cu un sistem de patru coloane cu umplutură diferită, fiecare coloană avînd sistemul său propriu de alimentare. Acestea sînt prinse pe un stativ rotativ, fiecare dintre ele putînd fi adusă separat în dreptul sifonului colector.

Pe tamburul colectorului de fracțiuni sînt așezate circular 40 de eprubete colectoare. Mărimea lor se alege astfel, încît volumul lor total să depășească cantitatea totală a efluentului care se trece prin coloană. Astfel se asigură ca în timpul unei rotiri complete a tamburului, să se colecteze toată cantitatea de efluent. Mecanismul de schimbare a colectorului este alcătuit dintr-un sistem roată dințată — clinchet și un electromagnet *14*. Mișcarea unui miez magnetic din cîmpul electromagnetului este transmisă prin pîrghii la această roată, legată solidar de tamburul colectorului. Astfel, fiecare impuls primit de electromagnet provoacă o rotire a tamburului cu unghiul corespunzător dintelui roții cu clinchet. Un alt sistem roată dințată-rolă autofrînează sistemul după efectuarea mișcării, evitînd astfel săritura clinchetului peste mai mulți dinți. Schimbătorul de probe primește curentul pentru acționare de la dispozitivul automat de comandă radioactivă.

Comanda pentru schimbarea poziției colectorului se dă prin intermediul unui detector de radiații *9*, cuplat cu un bloc electronic *13*.

În momentul în care plutitorul cu sursa radioactivă trece în dreptul fantei containerului de plumb *10*, în care se află detectorul (contor Geiger — Müller cu halogen *11*), blocul electronic *13*, prin intermediul unui releu electromagnetic, alimentează cu curent electromagnetul schimbătorului de probe pentru mutarea unei eprubete.

Poziția fantei se fixează la o înălțime cu 2/3 din înălțimea sifonului, asigurînd astfel ca înaintea sifonării să fie adusă în dreptul tubului de evacuare o eprubetă goală.

Blocul electronic a fost realizat prin adaptarea unui Gamadet IFA tip 405. Schema-bloc este reprezentată în figura 5.

Detectorul de radiații (contor G.M. CTC-5) este alimentat de la sursa de înaltă tensiune stabilizată cu becuri de neon de 400 V.

Impulsurile electronice de la detector ajung, după o amplificare prealabilă, în circuitul de formare (oscilator autoblocat), și apoi prin receptorul catodic la circuitul de integrare, care acționează asupra unui circuit Schmitt. Semnalul ieșit din circuitul Schmitt va fi amplificat de amplificatorul de curent continuu și va acționa asupra releului electromagnetic care va comanda funcționarea schimbătorului de probe.

Pentru asigurarea opririi automate a scurgerii lichidului prin coloană în cazul întreruperii accidentale a curentului, s-a aplicat un sistem electromagnetic, care permite coborîrea automată a vasului de alimentare, înlăturînd astfel diferența de nivel.

Principalele caracteristici ale dispozitivului sînt următoarele:

— Tensiunea de alimentare 220 V, 50 Hz.
— Puterea absorbită 100 W.
— Temperatura de lucru 0—40°C.
— Pragul de aclanșare 1—2 m rem/h.
— Gabaritul aparatului 860—980 × 704.

Efectuarea analizelor cromatografice

Pentru descrierea modului de utilizare a cromatografului automat prezentat în această lucrare, se dă ca exemplu o analiză efectuată de autori. S-a analizat o probă de depuneri și precipitații atmosferice conținînd cîteva radioelemente. Aceste probe s-au găsit într-o soluție clorhidrică de 12 M. Nu se va insista asupra rezultatelor analizei, ci numai asupra modului de utilizare a cromatografului automat.

Pentru efectuarea unei analize complete, au fost necesare trei coloane umplute cu schimbător de ioni. În tabela 1 sînt trecute rolul, umplutura și caracteristicile acestor coloane.

Tabela 1

CARACTERISTICILE COLOANELOR DE SCHIMB IONIC, UTILIZATE LA ANALIZE RADIOIZOTOPICE

Rolul coloanei	Reținerea clorocomplecșilor	Separarea stronțiului — 90	Reținerea anionului
Rășină	Amberlit IRA-410	KU-2	Amberlit IRA-410
Forma rășinii	R — Cl	R — NH_4	R — OH
Granulația	0,03 cm	0,03 cm	0,03 cm
Secțiunea coloanei	1,13 cm^2	0,5 cm^2	0,5 cm^2
Lungimea stratului de rășină	18 cm	15 cm	15 cm
Viteză specifică de scurgere	0,8 ml/cm^2/min	15 cm	15 cm

Proba de analizat, circa 50 ml soluție clorhidrică, s-a introdus într-unul din rezervoarele de alimentare ale instalației. Prin crearea unei suprapresiuni în acest rezervor (suflare în tubul *15*), s-a făcut legătura hidrostatică cu rezervorul de nivel constant prin sifonul *7*. Prin stabilirea unei valori corespunzătoare a înălțimii *H* se reglează debitul lichidului ce trece prin coloană. După ce rezervorul de alimentare s-a golit și soluția aflată în rezervorul de nivel constant s-a scurs aproape total, în coloana de alimentare se introduce soluție de HCl 12 M, pentru spălare. Operația trebuie efectuată înaintea golirii complete a rezervorului de nivel constant, pentru a evita întreruperea coloanei de lichid din tubul flexibil de legătură, care ar cauza oprirea scurgerii lichidului. În timpul acestei operații, cationii care formează clorocomplecși cu acidul HCl, de exemplu $FeCl^{4-}$, se reține în coloană. Scopul reținerii lor este, pe lîngă identificarea Fe-55 radioactiv, și eliminarea lor, pentru a nu deranja mersul analizei în continuare.

Efluentul coloanei se colectează în mod automat în eprubetele colectoare de 5 ml și se păstrează pentru prelucrare ulterioară.

Pentru eluarea elementelor reținute, s-au introdus pe rînd în coloană următoarele lichide:

— 40 ml CCl_4 pentru deplasarea soluției apoase din coloană;

— 40 ml alcool etilic pentru eluarea clorocomplecșilor puțin stabili;

— 100 ml HCl 0,005 M pentru eluarea complecșilor foarte stabili;

— 100 ml NaOH 0,5 M pentru desăvîrșirea eluției;

— 100 ml HCl 12 M pentru regenerarea coloanei.

Efluentul coloanei obținut cu aceste lichide s-a colectat automat, apoi s-a analizat radiometric (fig. 2).

Pentru separarea Sr-90, lichidul colectat la introducerea probei în coloană, operație descrisă anterior, s-a evaporat la sec. Reziduul alb obținut s-a dizolvat în apă deionizată. După centrifugarea suspensiei, soluția s-a introdus în cea de-a doua coloană cromatografică a instalației, umplută cu rășină R-NH_4. După spălare cu 50 ml apă distilată, în rezervorul de alimentare a instalației s-au introdus 150 ml soluție-tampon de formiat de amoniu + acid formic cu pH = 3,2. Într-un alt rezervor de alimentare s-a introdus același volum de soluție-tampon cu pH = 4,2. În sfîrșit, în al treilea rezervor de alimentare s-au introdus 150 ml HCl 6 M. Aceste soluții s-au trecut pe rînd prin coloană, operînd în modul arătat.

Se menționează, că în cursul acestor operații instalația necesită manoperă și supraveghere numai la schimbarea rezervoarelor de alimentare, în rest ea lucrează automat. În momentul consumării efluentului dintr-un rezervor de alimentare, funcționarea instalației se oprește automat, deoarece la oprirea curgerii efluentului în sifonul colector, plutitorul nu se mai ridică și, deci, nu se mai poate comanda schimbarea poziției colectorului. Deoarece la oprirea curgerii lichidului prin coloană nivelul efluentului în rezervorul de nivel constant scade prea mult, înainte de a introduce noul efluent, acest rezervor se coboară puțin, pentru a-l reumple pe seama lichidului din coloană. Astfel se evită întreruperea legăturii hidrostatice (fig. 3).

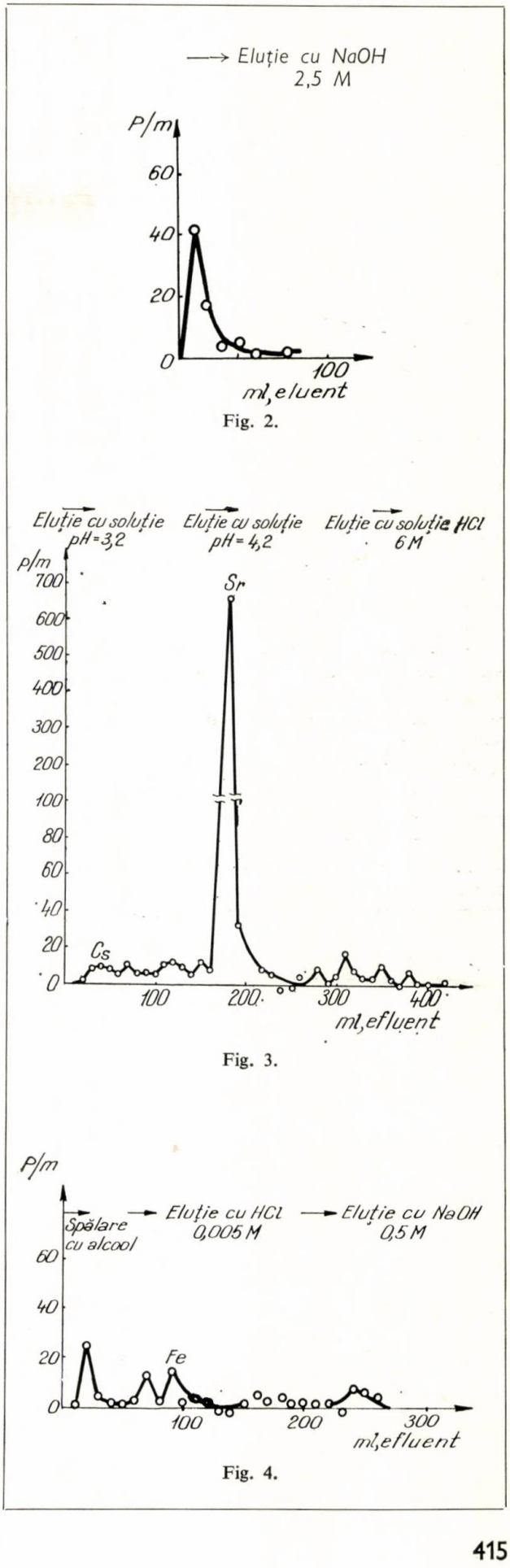


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

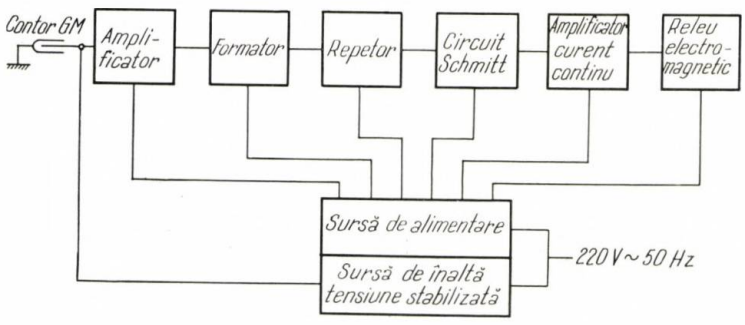


Fig. 5.

Pentru pregătirea coloanei în vederea unei noi analize, în coloană se mai trec 500 ml apă deionizată, 50 ml soluție NH_4OH 10% și din nou 500 ml apă deionizată.

Reținerea anionilor din proba de analizat s-a făcut în mod analog cu cea de-a treia coloană a instalației. Pentru eluția acestora s-au utilizat 100 ml NaOH 2,5 M (fig. 4).

Concluzii

Se prezintă o instalație automată pentru analize cromatografice cu comandă radioactivă. Avantajele instalației prezentate se rezumă la următoarele:

1. În rezervorul de alimentare a instalației se introduce numai cantitatea de efluent strict necesară pentru o analiză sau pentru o parte din analiză. După consumarea ei nu se mai colectează efluent în sifon și, prin urmare, nici colectorul nu-și mai schimbă poziția. Același lucru are loc și în cazul în care se înfundă coloana cromatografică, sau se întrerupe legătura hidrostatică dintre coloană și rezervorul de nivel constant.

2. Asocierea rezervor de alimentare, rezervor de nivel constant-coloană cromatografică asigură debitul constant de efluent în timpul experienței.

3. După golirea rezervorului de alimentare, rezervorul de nivel constant se golește numai pînă la nivelul corespunzător tubului de ieșire a lichidului din coloana cromatografică Astfel se asigură automat ca umplutura din coloană să rămînă tot timpul sub lichid.

4. Dozarea efluentului în volume egale se face de către sifonul colector.

Aducerea eprubetelor colectoare goale în fața sifonului se face pe baza unei comenzi ce se dă în momentul în care nivelul lichidului din sifon atinge o anumită înălțime.

În urma acestei automatizări, se utilizează manopera numai la pornirea instalației și la schimbarea rezervoarelor de alimentare umplute cu diferite lichide. Instalația în funcțiune nu necesită nici o supraveghere. Ea lucrează automat, cu condiția ca să se asigure alimentarea blocului electronic cu curent electric.

În laboratorul de radioactivitate, instalația descrisă a fost utilizată pentru efectuarea unui program de analize radioizotopice. Aparatul a fost pus în funcțiune totdeauna către sfîrșitul zilei de muncă, separarea fracțiunilor efectuîndu-se în timpul nopții.

Experiența cîștigată a arătat că este posibilă descongestionarea unei persoane din cadrul laboratorului de munca de supraveghere a analizelor. Aparatul se pretează la efectuarea unei game largi de analize chimice de serie prin cromatografie. Astfel, ea poate să-și capete întrebuințare în toate laboratoarele de cercetare sau uzinale. Aparatul este brevetat ca invenție nr. 44314 OSI.

Bibliografie

1. Szentgyörgyi, P. În: Studii și cercetări de fizică, **13,** 1962, p. 965.
2. Szabo, A., Szentgyörgyi, P. și Pascu, N. În: Studii și cercetări de chimie, Cluj, **14,** 1963, p. 333.
3. Bossanyi, A., Bratu, C., Bühm, A., Szabo, A. și Szentgyörgyi, P. Cromatograf pentru lichide. Brevet de invenție nr. 44314, Oficiul de Stat pentru Invenții, București, 1966.

D. D. Ilica

DOZAREA AURULUI PRIN PRECIPITARE CU SARE REINEKE MARCATĂ CU ^{51}Cr

Printre puținele substanțe anorganice capabile să precipite aurul monovalent se numără și sarea Reineke $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]NH_4 . H_2O$. Mahr și Denck [1] au instituit o metodă gravimetrică și volumetrică pentru dozarea aurului cu ajutorul acestui reactiv. Metoda se bazează pe precipitarea aurului cu sarea Reineke și se realizează în mediu de acid azotic și în prezența arsenitului acid de sodiu ca reducător al $Au^{3+} \rightarrow Au^{1+}$. Ulterior, alți autori schimbă mediul de precipitare [2, 3] lucrînd în mediu de acid clorhidric. Pe baza acestor studii [1, 2, 3] se admite că sarea Reineke cu Au^{I} formează $Au[Cr(SCN)_4(NH_3)_2 \cdot H_2O$, care, uscat la 105°C, rămîne ca atare, iar uscat la 170°C pierde apa de cristalizare. Domeniul de conținut la care a fost utilizată această dozare a fost de la 2,5 la 250 mg Au. Erorile observate au fost pentru gravimetrie de $\pm 0{,}3\%$, iar pentru volumetrie de $\pm 1\%$. În legătură cu această metodă, Beamish [4] observă că este destul de limitată, datorită faptului că precipitarea este interferată de prezența ionilor de Ag, Hg și Tl.

Sarea Reineke, precipitant al aurului, poate fi marcată cu radionuclidul ^{51}Cr, în felul acesta făcîndu-se posibilă, de fapt, instituirea unei noi metode de dozare a aurului.

Radionuclidul ^{51}Cr este caracterizat printr-o emisie de radiații γ de 0,322 MeV, în proporție de ~ 9%, avînd un $T_{1/2} = 27{,}8$ d și o radiotoxicitate medie [5]. Se poate prepara ușor în reactor printr-o reacție (n, γ) și se poate obține în stare suficient de pură sub formă de $^{51}Cr_2O_7K_2$ sau $^{51}Cr_2O_7Na_2$, așa cum trebuie utilizat la prepararea reactivului.

Modul de lucru

Utilizarea sării Reineke marcată cu ^{51}Cr impune cîteva schimbări în mersul dozării față de cele deja cunoscute [1, 2, 3], și anume:

Deși dozarea respectă condițiile și metodologia gravimetriei, în final, este necesară numărarea plusurilor date de complexul format, eliminînd astfel utilizarea factorului gravimetric cu un factor radiometric. Factorul radiometric este legat de activitatea inițială a reactivului și acesta se schimbă destul de rapid, în 27,8 zile, activitatea ^{51}Cr reducîndu-se la jumătate.

Prepararea reactivului precipitant, adică a sării Reineke, se face astfel din timp în timp, fiind necesară urmărirea permanentă a schimbării activității inițiale a precipitantului.

În consecință, pentru scopuri analitice se propune utilizarea unui factor radiometric stabilit practic.

Prepararea sării Reineke se face după cunoscuta metodă Cristensen. Substanțele utilizate sînt NH_4SCN și $Cr_2O_7K_2$. Sinteza realizată în cazul de față s-a făcut cu $Cr_2O_7K_2$ amestecat cu $Cr_2O_7Na_2$ activ. Substanța activă era în soluție, avînd un volum total de 5 ml și conținînd circa 10 mg bicromat/ml.

Soluția alcalină s-a acidulat pentru a transforma cromatul în bicromat. După acidulare s-a turnat peste 3,95 g $Cr_2O_7K_2$ solid într-o capsulă. Totul s-a uscat la lampa de infraroșii și, după aceasta, s-a mojarat fin. Bicromatul mojarat a fost adăugat în porțiuni mici peste NH_4SCN topită, continuîndu-se operațiile de preparare în mod obișnuit. Activitatea totală a soluției de $Cr_2O_7Na_2$ a fost inițial după preparare de 10 mCi, în momentul sintezei s-a redus la 7 mCi, iar cînd sarea Reinecke a fost obținută trecuse un timp de înjumătățire. Față de $Cr_2O_7K_2$ inițial s-a obținut un randament cantitativ de 30%. Produsul obținut avea o viteză de numărare măsurată în condiții de geometrie ale analizei de circa 45 000 p./min/mg Cr, ceea ce corespundea necesităților. Stoichiometric, la fiecare mg de Cr corespund circa 3 mg de aur.

Stabilirea factorului de transformare radiometric s-a făcut astfel:

Probele cu conținutul de aur cunoscut, obținut dintr-o soluție de $H[Au\ Cl_4]$, s-au pipetat în pahare de 50 ml, astfel ca în pahare să existe în total 0,05, 0,2, 0,5, 1 și 2 mg Au. Soluția se aduce la *p*H 2, cu acid clorhidric, și apoi i se adaugă, arsenit acid de sodiu soluție 0,5%, cîte 2—3 ml. Se încălzește totul la 70°C circa 10 min și se adaugă sare Reineke soluție 0,3%, astfel ca la fiecare mg de aur să corespundă cîte 2,5 mg sare Reineke. Se încălzește încă 5 min, se răcește apoi totul; volumul final de apă, precipitatul și reactivii nu trebuie să depășească 25 ml. Se filtrează printr-un creuzet filtrant obișnuit cu porozitate fină G_4 sau printr-un creuzet special din plexiglas [6] al cărui fund filtrant se confecționează din două rondele suprapuse de hîrtie cu bandă albastră. Precipitatul se spală apoi cu o soluție de HCl 1% de circa 5 ori. Se detașează creuzetul și se usucă sub o lampă de infraroșii. Uscarea nu este necesar să se facă absolut uniform, deoarece aici nu este vorba de o cîntărire a precipitatului, ci de o măsurare a activității γ, care nu este influențată substanțial de uscare. Este bine ca precipitatul să fie îndepărtat de la uscare înainte de a crăpa pe filtru. Se măsoară activitatea într-o geometrie stabilă.

Măsurările s-au efectuat utilizînd, pentru încercările inițiale, numărătorul tip Vakiitronik VA—M-15 cu contor G.M.-β, γ, original cu catod de grafit, iar în fază finală numărătorul „Numedit", adaptat cu sondă cu cristal scintilator produs de I.F.A., R. S. România. La utilizarea detectorului cu cristal (cazul al doilea) se constată un randament superior de numărare, ceea ce se datorește sensibilității lui mai mari pentru radiația γ și faptului că geometria poate fi mai bine adaptată decît în cazul contorului G.M. cilindric, folosit la încercările preliminare. Distanța probă-contor depinde de tipul contorului, de activitatea precipitatului și de suportul precipitatului. În acest caz, ca suport s-au utilizat creuzete filtrante din plexiglas cu Ø = 10 mm și h = 15 mm, așa cum s-a mai indicat [6].

În tabela 1 se redau datele obținute în urma măsurărilor făcute pe cinci probe cu conținut de aur cuprins între 0,05 și 2 mg aur.

Factorul de transformare radiometric se calculează împărțind viteza de numărare R, exprimată în pulsuri pe minut, la cantitatea de aur, în miligrame. Se va obține factorul de transformare în pulsuri/min/mg Au. Din datele înscrise în tabela 1, în coloana K și R, s-a scăzut numărul de pulsuri corespunzător fondului.

După cum se constată din tabelă, erorile relative la determinarea factorului sînt, față de factorul mediu $F_{med.}$ = 16 678, de: + 0,85%, —1,24%, —0,46%, + 0,48%, +0,38%.

Pentru calculele ulterioare de conținut al probelor analizate se va utiliza formula:

$$a = \frac{R_{probă}}{F_{med.}} \qquad (1)$$

unde:

a reprezintă cantitatea de aur din probă, mg;
$R_{probă}$ — viteza medie de numărare a probei, pulsuri/min;
$F_{med.}$ — factorul de transformare mediu calculat ca în tabela 1.

Tabela 1

Numărul curent al măsurării	Numărul de pulsuri pe minut, K	Numărul mediu de pulsuri pentru un conținut oarecare, R	Cantitatea de aur din probă, mg	Factorul de transformare radiometric, F = puls/min/mg Au
1	850			
2	831	841	0,0500	16 820
3	842			
4	3 212			
5	3 315	3 292	0,2000	16 471
6	3 350			
7	8 340			
8	8 305	8 300	0,5000	16 600
9	8 255			
10	16 580			
11	16 900	16 759	1,000	16 759
12	16 798			
13	33 507			
14	33 525	33 484	2,000	16 742
15	33 420			

Tabela 2

Numărul curent al determinării	Cantitatea de aur luată în lucru, mg	Cantitatea de aur găsită cu sare Reineke marcată cu ^{51}Cr, mg	Diferență, mg ±	Eroare relativă, ± %
1	0,0200	0,0191	—0,0009	— 4,50
2	0,0200	0,0187	—0,0013	— 6,50
3	0,0200	0,0221	+0,0021	+10,50
4	0,0400	0,0419	+0,0019	+ 4,70
5	0,0400	0,0444	+0,0044	+11,00
6	0,0400	0,0395	—0,0005	— 1,10
7	1,0000	1,0190	+0,0190	+ 1,90
8	1,0000	0,9959	—0,0041	— 0,41
9	1,0000	1,0250	+0,0250	+ 2,50
10	1,4000	1,4397	+0,0397	+ 2,80
11	1,4000	1,3509	—0,0691	— 4,90
12	1,4000	1,3875	—0,0125	— 0,89
13	2,8000	2,8480	+0,0480	+ 1,70
14	2,8000	2,6800	—0,1200	— 4,28
15	2,8000	2,8975	+0,0975	+ 6,96

Deoarece viteza de numărare a unei probe într-o geometrie stabilă variază cu activitatea, iar aceasta din urmă este determinată de timpul de înjumătățire, factorul stabilit o singură dată la un timp egal cu $t = 0$ va fi necesar să fie corectat în fiecare zi, astfel încît să corespundă variației activității cu timpul de înjumătățire.

Din legea generală a variației activității cu timpul de înjumătățire se constată că pentru radionuclidul ^{51}Cr valoarea exponențialei e^{-t} este pentru $t = 1$ egală cu 0,975. Dacă pornim de la factorul determinat inițial $F_{med.}$ pentru $t = 0$, (t se consideră în zile), se poate determina factorul pentru ziua a n—a, adică $t = n$, cu formula:

$$F_{\substack{med. \\ t=n}} = F_{\substack{med. \\ t=0}} (0{,}975)^n \qquad (2)$$

unde:

$F_{\substack{med. \\ t=n}}$ este factorul mediu pentru ziua n care s-a scurs din ziua determinării lui $F_{\substack{med. \\ t=0}}$
n — numărul de zile scurse din ziua în care a fost determinat $F_{\substack{med. \\ t=0}}$ (inițial).

Se pot utiliza și alte metode de calcul al factorului de transformare radiometric, utilizînd trasarea curbei de dezintegrare $F_{\substack{med. \\ t=n}} = F_{med.}\, e^{-t}$ după ce se logaritmează sau chiar calculînd valorile și întabelîndu-le ținînd seama de $T_{1/2}$ pentru ^{51}Cr, de $F_{med.}$ (factorul inițial) și de timpul t care s-a scurs de la determinarea sa. Se apreciază că pornind de la o activitate inițială de 10 mCi și preparînd sarea Reineke în felul arătat, această sare va putea fi utilizată cel puțin doi timpi de înjumătățire, circa 60 de zile. Aceasta însă cu condiția ca sarea Reineke să fie păstrată în stare uscată, iar soluția utilizată la precipitare să se facă zilnic în cantitatea strict necesară.

Date experimentale

Pentru verificarea reproductibilității rezultatelor, s-a analizat aurul în soluții-standard cu conținut cunoscut, obținîndu-se valorile din tabela 2. Probele la care se referă datele din tabela 2 au fost prelucrate la fel ca cele utilizate la stabilirea factorului.

Concluzii

— Încercările efectuate arată posibilitatea preparării sării Reineke, activată cu radionuclidul ^{51}Cr, utilizabilă la instituirea unei noi metode de dozare a aurului — metoda radiochimică necunoscută pînă în prezent.

— Metodologia nou propusă lărgește limita inferioară de dozare a aurului cu sare Reineke pînă la circa 0,02 mg, ceea ce aduce o îmbunătățire față de metoda gravimetrică, a cărei limită inferioară a fost de 2,5 mg [3].

— Se arată posibilitatea utilizării ca trasoare radiochimice a radioizotopilor cu viață mai scurtă, în analiza obișnuită de serie.

— Metoda propusă se pretează la dozarea aurului din aliaje, unde acesta poate fi bine separat de argint și, de asemenea, la automatizare, avînd în vedere că se elimină cîntărirea, aceasta înlocuindu-se cu măsurarea activității, care se poate face mult mai ușor.

Bibliografie

1. Mahr, C. și Denck, W. În: Z. Anal. Chem., **149**, 1956, p. 67.
2. Bagbanhy, J. L. În: Dokl, Akad. Nauk. Azerbaidjan, S.S.R., **15**, 1959, p. 383.
3. Maiakowska, H. și Waweicek, V. În: Z. Anal., Chem., **180**, 1961, p. 410–420.
4. Beamish, F. A. În: Talanta, **8**, 1961, p. 85–103.
5. Sandru, P. și Topa Aurelia: Radionuclizii, Ed. Academiei R.S.R., 1968, p. 78–79.
6. Dema, I., Găinar și Născuțiu, T. În: Rev. Chim. **11**, nr. 5, 1960, p. 291.

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco, Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en plaine évolution

D. Ausländer, C. Şerban, I. Dăbală şi Z. Andrei

O METODĂ ULTRASONICĂ DE PRECIPITARE A CARBONATULUI BAZIC DE MAGNEZIU

După cum se ştie, procesul tehnologic utilizat pentru obţinerea oxidului de magneziu, se compune din următoarele etape:

— Materia primă, dolomita, este arsă şi apoi tratată cu apă, obţinîndu-se un precipitat format din amestec de hidroxid de magneziu şi calciu sub forma unui şlam ce conţine şi silicatul de calciu şi magneziu. Prin tratarea precipitatului cu CO_2, hidroxidul de magneziu trece în soluţie sub formă de carbonat acid, separîndu-se astfel de calciul ce rămîne în precipitat sub formă de carbonat [1]. Soluţia filtrată de $(HCO_3)_2Mg$ mai conţine o parte din silice (2,5% faţă de MgO), probabil sub formă coloidală.

— Carbonatul acid de magneziu este apoi hidrolizat cu vapori de apă, la presiunea de 1 at, cînd trece în carbonat bazic insolubil, conform schemei de principiu:

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{I} \underset{\downarrow II}{H_2CO_3} + \underset{\downarrow III}{MgCO_3}$$

$$H_2O + CO_2 \quad \text{carbonat bazic de magneziu}$$

Precipitatul este separat, uscat şi calcinat, obţinîndu-se MgO, cu un randament de 99%, produs cu un conţinut de 1% — 1,2% SiO_2.

Dezavantajul acestei metode rezultă din coprecipitarea silicei, datorită temperaturii la care trebuie condus procesul [2] şi producerea în consecinţă a carbonatului bazic de magneziu de puritate redusă.

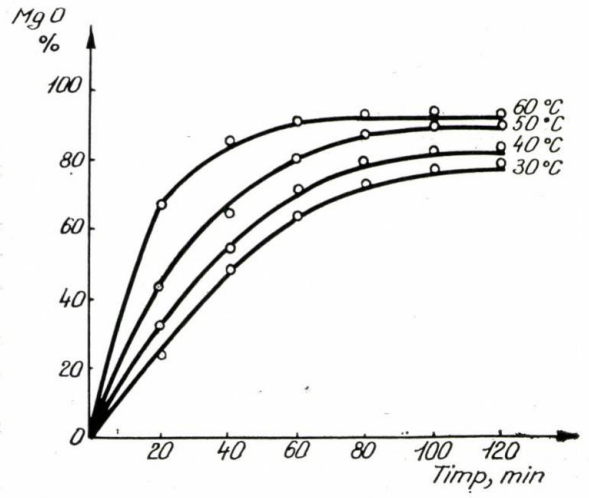


Fig. 1. Variaţia procentului de oxid de magneziu din precipitat în funcţie de timpul de ultrasonare la diferite temperaturi.

Cercetările care formează obiectul prezentei lucrări au drept scop elaborarea unui procedeu care să permită obţinerea unui produs de puritate superioară, prin acţiunea cîmpului ultrasonic la o temperatură inferioară vaporilor de apă, defavorizînd astfel coprecipitarea silicei.

Metoda de lucru

Experienţele au fost efectuate în condiţii diferite, randamentul procesului şi puritatea produsului fiind urmărite în funcţie de frecvenţa şi intensitatea ultrasunetului pentru un domeniu de temperatură cuprins între 30 şi 60°C, la diferite intervale de ultrasonare de la 20 la 120 min.

Efectul a fost cercetat, de asemenea, în condiţiile realizării unei depresiuni pînă la 530 mm Hg, precum şi sub barbotarea soluţiei cu aer.

S-au utilizat succesiv două surse de ultrasunete: un generator piezoelectric cu frecvenţa de 1 MHz, avînd intensitatea reglabilă corespunzător unei variaţii a curentului de placă între 82 şi 131 mA, soluţia fiind aşezată într-un vas de sticlă termostatat, cu $\varnothing = 4$ cm, şi un dispozitiv hidrodinamic de construcţie proprie, uşor adaptabil cerinţelor industriale. Fluierul hidrodinamic, aşezat într-un rezervor de 140 l, produce ultrasunete de frecvenţă variabilă prin schimbarea ajutajelor cu fante şi a plăcilor rezonatoare, în domeniul 20—25 kHz. Instalaţia, prevăzută cu sistem de încălzire şi de barbotare cu aer, poate funcţiona în circuit închis sau deschis.

Randamentul s-a determinat prin titrare complexometrică [3], iar SiO_2 gravimetric şi fotocolorimetric [4].

Rezultate experimentale

Procesul de precipitare în funcţie de diferiţi parametri este redat în graficele 1—3 pentru ultrasunete de 1 MHz şi în graficul 4 pentru frecvenţele joase produse de generatorul hidrodinamic.

Se constată creşterea cantităţii de precipitat în prima perioadă de ultrasonare, urmată de tendinţa atingerii unui palier. Din graficele redate în figura 1 se observă că timpul necesar pentru a obţine precipitarea-limită scade o dată cu creşterea temperaturii, concomitent cu mărirea cantităţii de MgO, care, în condiţiile de lucru date, a atins un maximum de 91%.

Viteza de formare a precipitatului creşte cu scăderea presiunii, după cum rezultă din graficele din figura 2, remarcîndu-se tendinţa dispariţiei efectului la atingerea palierului.

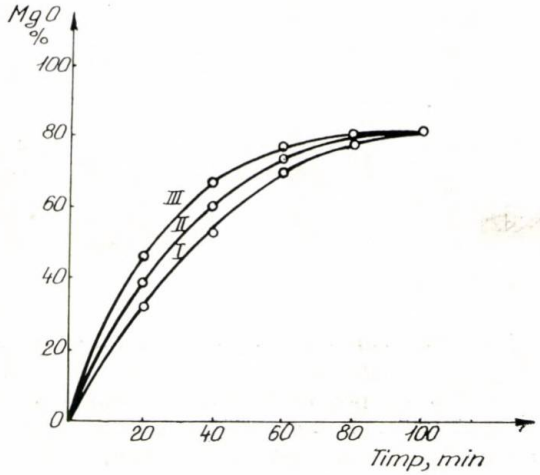


Fig. 2. Variația procentului de oxid de magneziu din precipitat în funcție de timpul de ultrasonare la diferite presiuni pentru temperatura de 40°C; 730 mm Hg (I), 630 mm Hg (II), 530 mm Hg (III).

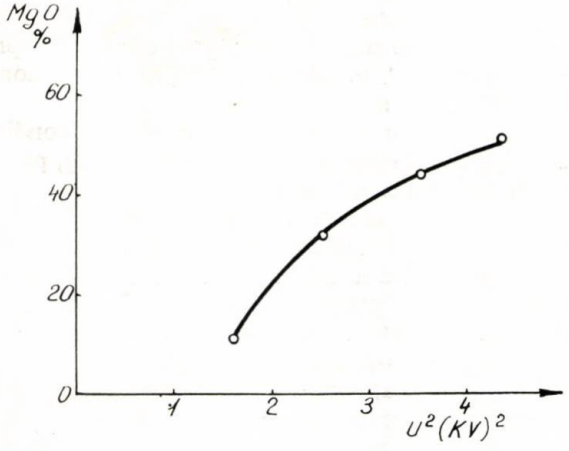


Fig. 3. Creșterea procentului de oxid de magneziu din precipitat la temperatura de 40°C și timp de ultrasonare 25 min, în funcție de intensitatea ultrasunetului.

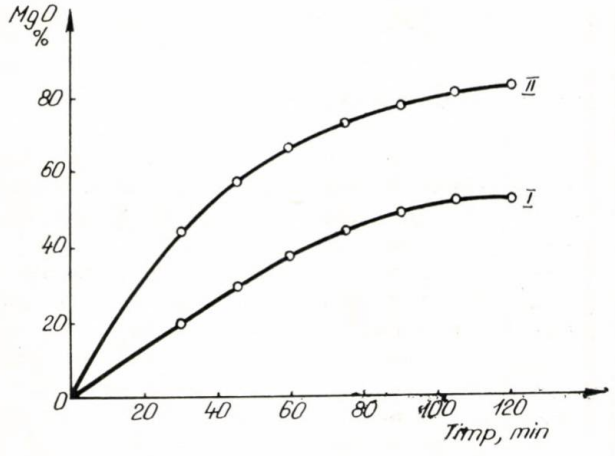


Fig. 4. Variația procentului de oxid de magneziu în funcție de timpul de ultrasonare la temperatura de 50°C, cu barbotare de aer (II) și fără barbotare cu aer (I).

Mărirea intensității cîmpului ultrasonic favorizează precipitarea, după cum rezultă din figura 3, unde procentul de MgO a fost determinat după o ultrasonare de 25 min. la temperatura de 40°C, pentru patru valori diferite ale tensiunii de placă a circuitului oscilant.

Pentru a urmări influența barbotării de aer asupra procesului, au fost efectuate experiențele corespunzătoare la 50°C, timp de 40 min. Randamentul precipitării crește în cazul probei barbotate, cu 25% față de proba nebarbotată.

Rezultatele obținute prin ultrasonare cu generatorul hidrodinamic sînt prezentate în figura 4. După cum se vede, în acest caz procesul decurge ceva mai lent barbotarea de aer (ilustrat prin curba superioară) fiind și în acest caz favorabilă creșterii cantității de MgO. Randamentul maxim atins la temperatura de 50°C a fost de 83% după două ore de ultrasonare.

Din microfotografiile cristalelor obținute prin hidrolizare cu vapori, respectiv prin ultrasonare, se observă că ultrasunetele duc la formarea unor cristale cu dimensiuni mult mai scăzute.

Conținutul de silice coprecipitată a fost cuprins între 0,1 și 0,2% față de MgO, fiind mult inferior valorii corespunzătoare metodei de precipitare prin hidrolizare cu vapori de apă, confirmîndu-se ipotezele cu privire la avantajul prezentei metode pentru obținerea unui produs de mare puritate.

Rezultatele au indicat că procentul de silice din MgO crește cu ridicarea temperaturii la care are loc ultrasonarea. Astfel, temperatura acționează în sensuri contrare: mărește randamentul și scade gradul de puritate.

În condițiile de lucru cercetate, s-a găsit că valoarea optimă pentru temperatură, luînd în considerare cei doi factori amintiți, este aproximativ de 60°C.

Randamentul metodei ajunge astfel la 83%, permițînd hidrolizarea cu vapori de apă a fracțiunii de 17% după filtrare, obținînd în această parte a produsului un conținut ridicat de silice.

Interpretarea rezultatelor

Mecanismele acțiunilor chimice ale ultrasunetelor sînt complexe, literatura de specialitate nereușind elaborarea unor teorii satisfăcătoare pentru elucidarea lor completă.

Rezultatele cercetărilor pun în evidență uneori efecte opuse, fapt ce provine din valorile diferite ale parametrilor cîmpului ultrasonic utilizat. Este unanim recunoscut faptul că procesele sonochimice sînt favorizate de mediul apos și decurg în prezența fenomenului de cavitație atît prin activarea fazei din interiorul cavității, cît și prin reacțiile ce se produc în mediul lichid exterior bulei de cavitație.

Creșterea efectului cu mărirea intensității cîmpului ultrasonic, respectiv cu scăderea presiunii, precum și rolul pozitiv al barbotării cu aer, constatate în cercetările efectuate, pledează pentru admiterea rolului primordial al cavitației în rezultatele obținute. Valoarea frecvenței nu influențează în mod esențial procesul, după cum s-a pus în evidență în cele două serii de experiențe, ceea ce demonstrează rolul neesențial al acestui parametru care intervine numai în măsura deplasării pragului de cavitație.

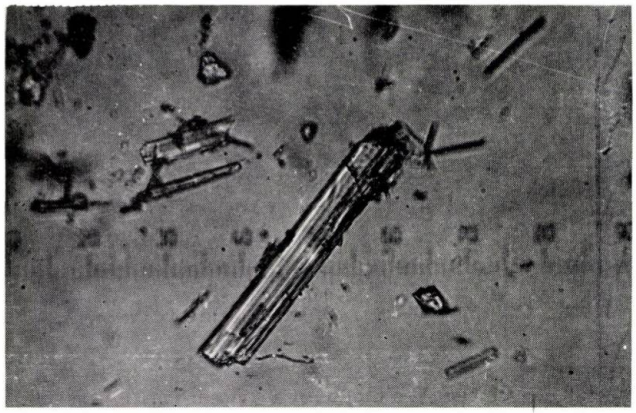


Fig. 5. Cristale obținute prin hidrolizare cu vapori de apă.

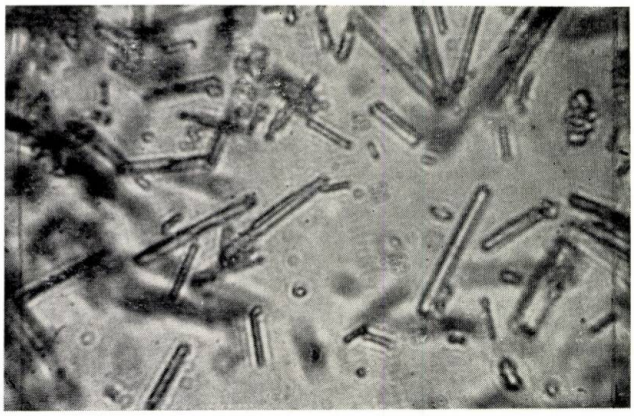


Fig. 6. Cristale obținute prin ultrasonare.

Se poate considera că, în ansamblu, acțiunea ultrasunetului se traduce prin accelerarea procesului de hidroliză la o temperatură convenabilă, mai scăzută, prin efecte asemănătoare condițiilor impuse de fierberea în absența cîmpului ultrasonic. Astfel, efectele termice locale micșorează gradul de solubilitate a CO_2, favorizînd degazarea lichidului și eliminarea bioxidului de carbon, ceea ce deplasează echilibrul chimic spre dreapta. Același factor mărește gradul de disociere a H_2CO_3, favorizînd etapa a II-a din schema de principiu a procesului, mărind totodată și produsul ionic al apei care, după cum se știe, influențează în sens direct gradul de hidroliză.

Gradientele de temperatură menționate, deși se manifestă asemănător efectului de ridicare de temperatură, reprezintă proprietăți ale cîmpului ultrasonic în traversarea unui mediu, datorită fenomenelor de absorbție, ale comprimării adiabatice a gazului la implozia bulei de cavitație și accelerațiilor mari ale particulelor.

Pe lîngă aceste efecte termice, zonele de joasă presiune favorizează, de asemenea, eliberarea de CO_2, iar unda de șoc ce ia naștere ca urmare a distrugerii bulei de cavitație poate contribui la activarea moleculelor. Este probabilă desfacerea legăturilor de hidrogen ale complexelor moleculare de apă și favorizarea creșterii produsului ionic al apei, în acord cu cercetările anterioare [5, 6], în care s-a constatat mărirea conductibilității electrice sub acțiunea ultrasunetului.

Progresarea degazării duce la scăderea intensității de cavitație manifestată prin tendința curbelor de atingere a unor paliere, ca urmare a stabilirii echilibrului chimic între partenerii de reacție.

Valoarea superioară a suprafeței specifice a cristalelor obținute în condiții de ultrasonare este consecința realizării procesului la o temperatură mai scăzută față de hidroliza cu vapori de apă. Cîmpul ultrasonic, prin gradientele de presiune, contribuie la accelerarea procesului de formare a germenilor de cristalizare și la mărirea numărului lor, ceea ce are drept urmare reducerea dimensiunilor cristalelor.

Prezența în precipitat a SiO_2 în proporție mult mai mică se datorează, de asemenea, temperaturii mai scăzute a procesului. Antrenarea de silice prin coagulare ortocinetică [7] este favorizată de ridicarea de temperatură datorită micșorării coeficientului de vîscozitate a mediului.

Concluzii

1. Prepararea carbonatului bazic de magneziu prin hidroliză cu vapori de apă poate fi înlocuită cu o metodă ultrasonică ce are loc la temperaturi inferioare.

2. Procesul depinde de apariția cavitației, randamentul fiind mărit prin barbotare cu aer.

3. Metoda ultrasonică prezintă avantajul obținerii unui precipitat pur, cu un conținut redus de silice coloidală.

4. Dimensiunile cristalelor produse prin acțiunea ultrasunetului sînt mai mici decît cele obținute prin hidroliza cu vapori de apă, ceea ce are repercusiuni asupra filtrării produsului.

Bibliografie

1. Volfkovici, S. I., Egorov, A., Epstein, D. A. Tehnologie chimică generală, I, București, Editura tehnică, 1955, p. 540.
2. Biederman, W. și Schwarzenbach, G. În: Chimia, nr. 2, 1948, p. 1.
3. Schwarzenbach, G. Die komplexometrische Titration, ENKE Verlag Stuttgart, 1956, p. 58.
4. Charlot, G. Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale, Masson et C-ie Editeurs, Paris, 1961, p. 896.
5. Ausländer, D., Constantin, E., Söcs, I. Modificări de conductibilitate la soluții de electroliți prin ultrasonare. În: Studii și cercetări. Iași, 1963, fasc. 1, p. 199–203.
6. Ausländer, D., Constantin, E. Despre unele cauze ale modificării conductibilității electrice a soluțiilor diluate de electroliți prin ultrasonare. În: Studii și cercetări de fizică, 1963, p. 747–755.
7. Chungunov, V. S. și Shemyakina, O. N. În: Elek. Stantsii, nr. 27, 1956, p. 13.

A. Beniş

TUBURI PITOT—PRANDTL SIMPLIFICATE

Pentru multe lucrări de inginerie chimică se pun probleme privind determinarea vitezelor şi a presiunilor locale în fluide. Cu toată dezvoltarea metodelor electrice de măsurare a vitezei în fluide, tuburile Pitot-Prandtl, de multă vreme cunoscute, şi-au menţinut utilitatea prin simplitate, robusteţe şi stabilitate în timp a caracteristicilor. Construite în mod adecvat, pot fi folosite într-o varietate mare de condiţii de temperatură, presiune şi grade de agresivitate chimică, fără a schimba regimul termic şi chimic local, aşa cum se petrece uneori atunci cînd se întrebuinţează instrumente electrice de tipul anemometrului cu fir cald.

Construcţia normalizată a tuburilor Pitot-Prandtl este tratată într-o serie de lucrări [1, 2, 10]. În ţara noastră, STAS 6562-62 este norma oficială pentru acest tip de tub Pitot-Prandtl. Sonda tuburilor de construcţie normalizată, care preia presiunile totală p_t şi statică p_s, lucrează coaxial cu linia de curent. Presiunea diferenţială realizată este tocmai presiunea dinamică în punctul investigat p_d:

$$\Delta p = p_d = p_t - p_s \qquad (1)$$

Viteza indicată v_i de tubul normalizat se calculează cu relaţia:

$$v_i = \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho}} \qquad (2)$$

unde:

ρ este densitatea fluidului.

Între viteza reală v şi viteza indicată există relaţia:

$$v = K_c v_i \qquad (3)$$

Factorul de corecţie K_c se introduce din cauza abaterilor inevitabile de la o execuţie perfectă a instrumentului.

Pentru un tub dat şi un anumit interval de viteze se foloseşte coeficientul de etalonare K_{et}, care este media valorilor corecţiilor singulare K_c. Relaţia (3) capătă forma:

$$v = K_{et} v_i \qquad (4)$$

Abaterile valorilor K_c de la valoarea medie K_{et} sînt, de regulă, $\pm$ 2,5% pentru un tub dat. La tuburile de construcţie normalizată, coeficientul de etalonare are valori cuprinse între 0,96 şi 1,04 [4].

Principala dificultate în utilizarea tuburilor Pitot-Prandtl constă în valorile mici ale presiunii diferenţiale obţinute, ceea ce duce la dezavantaje în executarea măsurătorilor.

Literatura de specialitate menţionează o construcţie ameliorată de tub Pitot-Prandtl (fig. 1), care, la aceeaşi viteză a fluidului de lucru, realizează o presiune diferenţială, aproximativ dublă, în comparaţie cu varianta normalizată. Prizele de presiune sînt dispuse simetric pe sonda care are poziţia de lucru perpendiculară pe linia de curent [5, 6, 10].

Sînt semnalate şi construcţii de tuburi simple sau multiple care dau posibilitatea măsurării vitezelor şi presiunilor în mai multe puncte simultan fie în aceeaşi secţiune, fie în secţiuni diferite ale curentului de fluid [7].

Informaţiile publicate sînt însă foarte sumare şi se limitează la prezentarea unor rezultate fără caracter de generalizare.

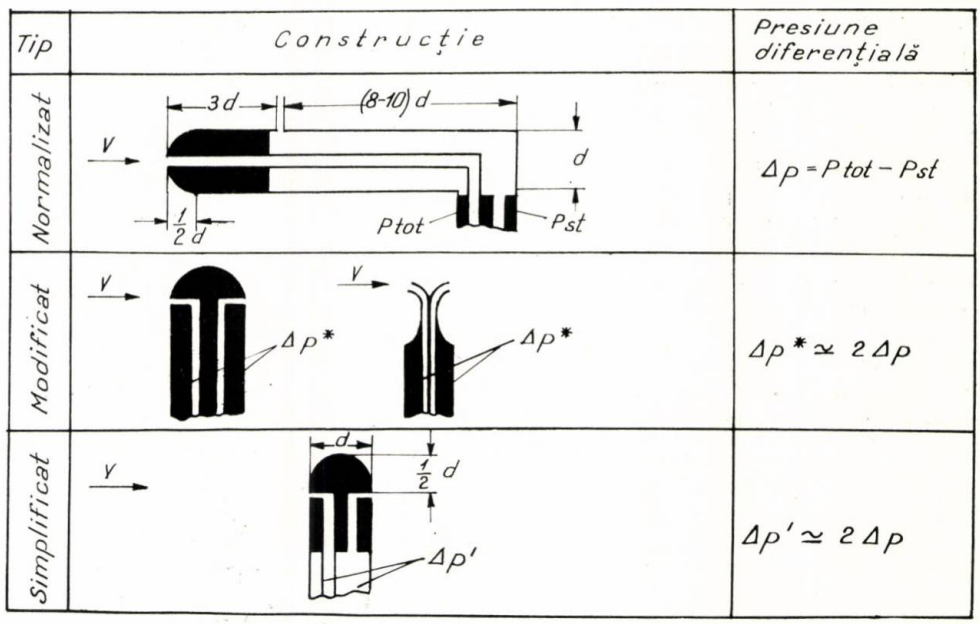


Fig. 1. Forme constructive de tuburi Pitot-Prandtl.

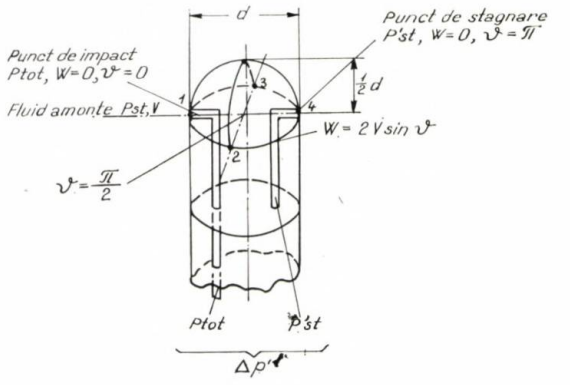


Fig. 2. Scurgerile pe sonda tubului Pitot-Prandtl simplificat.

Lucrarea de față își propune expunerea unei variante simplificate constructiv de tub Pitot-Prandtl, realizată și experimentată în cadrul uzinei chimico-metalurgice „Neferal" din București. Varianta simplificată este asemănătoare formei ameliorate semnalate în literatură și are o singură conductă interioară de impuls pentru presiune, a doua conductă fiind chiar tubul port-sondă (fig. 1).

Tubul simplificat ca traductor de viteză la fluide

Sonda tubului simplificat (fig. 2) este de forma unui cilindru încheiat cu o semisferă, ca și la tuburile normalizate. Prizele de presiune, amplasate diametral opus, sînt orificii circulare centrate pe linie de racordare a semisferei cu cilindrul. Partea cilindrică a sondei se confundă cu tubul propriu-zis, așezat perpendicular pe axa tubului de curent. La priza care primește impactul curentului, este recepționată presiunea totală a fluidului în curgere, viteza avînd în acest punct valoare nulă.

Cînd valorile criteriului Mach se mențin reduse și dimensiunile tubului de măsură sînt mici în raport cu secțiunea de curgere, perturbarea introdusă de sondă și de restul tubului în curentul de fluid este foarte redusă. Liniile de curent se mulează pe sondă și astfel geometria simetrică a sondei duce la simetria valorilor vitezei.

La a doua priză de presiune, opusă primei prize, viteza fluidului este, de asemenea nulă. Atît punctul de impact, cît și punctul simetric de pe sondă sînt puncte de stagnare. Simetria valorilor vitezei nu este, însă, însoțită de simetria sensurilor ei. Cele două puncte de stagnare sînt antisimetrice sub aspectul sensului vitezei. În timp ce în punctul *1* de impact are loc divergența liniilor de curent, în punctul de stagnare *4*, simetric, are loc convergența acestor linii. Prin urmare, nu există nici simetrie de presiuni între cele două puncte de priză. Presiunea măsurată în punctul *4* este similară presiunii statice care se măsoară la tuburile normalizate și va fi denumită *presiune statică modificată* (p_s'). Valoarea ei, diferită de aceea a presiunii statice și, evident, de aceea a presiunii totale a fluidului în punctul cercetat, este determinată de perturbarea curentului de către sondă, care nu este atenuată decît parțial pe distanța *1—4*, egală în linie dreaptă cu diametrul sondei. Condiția de stingere a perturbării introduse de obstacolul cu contur circular este parcurgerea unei distanțe de cel puțin trei diametre de la punctul de impact [2]. Această condiție este îndeplinită de construcția normalizată, care dă, la a doua priză, presiunea statică a fluidului.

Simetria sferică a sondei permite ca analiza scurgerii fluidului între cele două puncte de priză pentru presiuni, să se reducă la planul *1—2—3—4*. Așa cum se arată în figura 2, în punctele *2* și *3*, amplasate în planul de simetrie al sondei, deviația de la viteza amonte de sondă este maximă. Punctul *4*, spre care este dirijat sensul de curgere, fiind situat la confluența parcursurilor *1—2—4* și *1—3—4*, se găsește sub o presiune de valoare medie pentru conturul *2—3—4*, care este tocmai în zona de fugă a fluidului de pe suprafața tubului. În virtutea simetriei, această valoare medie a presiunii coincide cu presiunea medie pe semiconturul *2—4* (sau, simetric, pe semiconturul *3—4*). Presiunea într-un punct pe conturul circular este în funcție numai de viteza corespunzătoare și de densitatea fluidului, conform legii presiunii [2]. Viteza punctului curent pe contur, la rîndul ei, este funcție numai de viteza neperturbată v și de poziția punctului pe contur, definită prin unghiul de deviație față de punctul de impact, deci de unghiul între direcția vitezei neperturbate și direcția vitezei în punctul considerat. Notînd cu ϑ deviația, cu φ—funcția vitezei de ϑ cu și ψ — funcția presiunii de viteză și aplicînd teorema mediei unei funcții pentru porțiunea de contur *2—4*, se poate scrie:

$$p = \psi [\varphi (v, \vartheta)] \tag{5}$$

și:

$$\text{media } p = p_s' = media\ \psi [\varphi (v, \vartheta)] \tag{6}$$

sau:

$$p_s' = \psi [\varphi (v,\ media\ \vartheta)] \tag{7}$$

Pentru conturul dat, v este constantă. În figura 2 se observă că pentru punctul *2*, $\vartheta = \pi/2$, iar pentru punctul *4*, $\vartheta = \pi$. Unghiul mediu de deviație notat cu *media* ϑ are, deci, expresia:

$$media\ \vartheta = \frac{\pi/2 + \pi}{2} = \frac{3\pi}{2} \tag{8}$$

Funcția φ are forma pentru conturul circular:

$$w = 2v \sin \vartheta \tag{9}$$

unde w este viteza punctului curent.

Funcția ψ, scrisă explicit pentru extremele semicercului *1—2—4*, ținînd seama de relațiile (7) și (8) are forma:

$$\frac{p_t}{\rho} = \frac{p_s'}{\rho} + \frac{1}{2} [2v \sin (media\ \vartheta)],^2 \tag{10}$$

deoarece linia de curent este continuă, iar micile variații ale densității fluidului și pierderile prin frecări se pot neglija.

Rezultă:

$$\frac{p_t - p_s'}{\rho} = v^2 \tag{11}$$

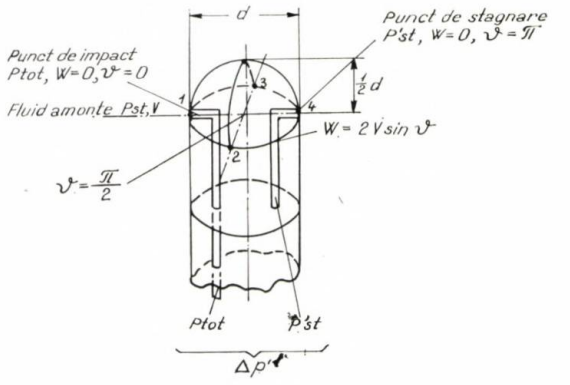


Fig. 2. Scurgerile pe sonda tubului Pitot-Prandtl simplificat.

Lucrarea de față își propune expunerea unei variante simplificate constructiv de tub Pitot-Prandtl, realizată și experimentată în cadrul uzinei chimico-metalurgice „Neferal" din București. Varianta simplificată este asemănătoare formei ameliorate semnalate în literatură și are o singură conductă interioară de impuls pentru presiune, a doua conductă fiind chiar tubul port-sondă (fig. 1).

Tubul simplificat ca traductor de viteză la fluide

Sonda tubului simplificat (fig. 2) este de forma unui cilindru încheiat cu o semisferă, ca și la tuburile normalizate. Prizele de presiune, amplasate diametral opus, sînt orificii circulare centrate pe linie de racordare a semisferei cu cilindrul. Partea cilindrică a sondei se confundă cu tubul propriu-zis, așezat perpendicular pe axa tubului de curent. La priza care primește impactul curentului, este recepționată presiunea totală a fluidului în curgere, viteza avînd în acest punct valoare nulă.

Cînd valorile criteriului Mach se mențin reduse și dimensiunile tubului de măsură sînt mici în raport cu secțiunea de curgere, perturbarea introdusă de sondă și de restul tubului în curentul de fluid este foarte redusă. Liniile de curent se mulează pe sondă și astfel geometria simetrică a sondei duce la simetria valorilor vitezei.

La a doua priză de presiune, opusă primei prize, viteza fluidului este, de asemenea nulă. Atît punctul de impact, cît și punctul simetric de pe sondă sînt puncte de stagnare. Simetria valorilor vitezei nu este, însă, însoțită de simetria sensurilor ei. Cele două puncte de stagnare sînt antisimetrice sub aspectul sensului vitezei. În timp ce în punctul *1* de impact are loc divergența liniilor de curent, în punctul de stagnare *4*, simetric, are loc convergența acestor linii. Prin urmare, nu există nici simetrie de presiuni între cele două puncte de priză. Presiunea măsurată în punctul *4* este similară presiunii statice care se măsoară la tuburile normalizate și va fi denumită *presiune statică modificată* (p_s'). Valoarea ei, diferită de aceea a presiunii statice și, evident, de aceea a presiunii totale a fluidului în punctul cercetat, este determinată de perturbarea curentului de către sondă, care nu este atenuată decît parțial pe distanța *1—4*, egală în linie dreaptă cu diametrul sondei. Condiția de stingere a perturbării introduse de obstacolul cu contur circular este parcurgerea unei distanțe de cel puțin trei diametre de la punctul de impact [2]. Această condiție este îndeplinită de construcția normalizată, care dă, la a doua priză, presiunea statică a fluidului.

Simetria sferică a sondei permite ca analiza scurgerii fluidului între cele două puncte de priză pentru presiuni, să se reducă la planul *1—2—3—4*. Așa cum se arată în figura 2, în punctele *2* și *3*, amplasate în planul de simetrie al sondei, deviația de la viteza amonte de sondă este maximă. Punctul *4*, spre care este dirijat sensul de curgere, fiind situat la confluența parcursurilor *1—2—4* și *1—3—4*, se găsește sub o presiune de valoare medie pentru conturul *2—3—4*, care este tocmai în zona de fugă a fluidului de pe suprafața tubului. În virtutea simetriei, această valoare medie a presiunii coincide cu presiunea medie pe semiconturul *2—4* (sau, simetric, pe semiconturul *3—4*). Presiunea într-un punct pe conturul circular este în funcție numai de viteza corespunzătoare și de densitatea fluidului, conform legii presiunii [2]. Viteza punctului curent pe contur, la rîndul ei, este funcție numai de viteza neperturbată v și de poziția punctului pe contur, definită prin unghiul de deviație față de punctul de impact, deci de unghiul între direcția vitezei neperturbate și direcția vitezei în punctul considerat. Notînd cu ϑ deviația, cu φ—funcția vitezei de ϑ cu și ψ — funcția presiunii de viteză și aplicînd teorema mediei unei funcții pentru porțiunea de contur *2—4*, se poate scrie:

$$p = \psi [\varphi (v, \vartheta)] \tag{5}$$

și:

$$\text{media } p = p_s' = media\ \psi [\varphi (v, \vartheta)] \tag{6}$$

sau:

$$p_s' = \psi [\varphi (v,\ media\ \vartheta)] \tag{7}$$

Pentru conturul dat, v este constantă. În figura 2 se observă că pentru punctul *2*, $\vartheta = \pi/2$, iar pentru punctul *4*, $\vartheta = \pi$. Unghiul mediu de deviație notat cu *media* ϑ are, deci, expresia:

$$media\ \vartheta = \frac{\pi/2 + \pi}{2} = \frac{3\pi}{2} \tag{8}$$

Funcția φ are forma pentru conturul circular:

$$w = 2v \sin \vartheta \tag{9}$$

unde w este viteza punctului curent.

Funcția ψ, scrisă explicit pentru extremele semicercului *1—2—4*, ținînd seama de relațiile (7) și (8) are forma:

$$\frac{p_t}{\rho} = \frac{p_s'}{\rho} + \frac{1}{2} [2v \sin (media\ \vartheta)],^2 \tag{10}$$

deoarece linia de curent este continuă, iar micile variații ale densității fluidului și pierderile prin frecări se pot neglija.

Rezultă:

$$\frac{p_t - p_s'}{\rho} = v^2 \tag{11}$$

Notînd $\Delta p' = p_t - p_s'$, presiunea diferențială realizată de tubul simplificat, viteza indicată a fluidului se obține într-o formă similară cu relația (2), și anume:

$$v = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{2\Delta p'}{\rho}} = 0{,}71 \sqrt{\frac{2\Delta p'}{\rho}} \qquad (12)$$

Aceasta este relația funcțională a tubului simplificat. Relația obținută coincide practic cu datele din literatură [4, 10] în care factorul din fața radicalului este dat, după determinări experimentale, ca avînd valoarea 0,70.

Comparînd relația (2) cu (12) se deduce că:

$$\Delta p' = 2\Delta p \qquad (13)$$

Este evidențiată astfel dublarea presiunii diferențiale la aceeași viteză a fluidului de către tubul simplificat. Totodată apare o consecință importantă, și anume că în expresia vitezei indicate de tubul simplificat nu intră dimensiunile geometrice ale tubului. Prin urmare, un tub de construcție simplificată este asemenea cu oricare alt tub de aceeași construcție.

Revenind asupra relației (4), coeficientul de etalonare care intră în expresia vitezei reale măsurate cu un tub Pitot-Prandtl poate fi scris sub forma unui produs, și anume:

$$K_{et} = K_{tub} \cdot K \qquad (14)$$

unde:

K este coeficientul de abateri de la forma geometrică perfectă pentru tipul de tub dat, avînd valoarea egală cu unitatea pentru tubul de execuție ideală;

K_{tub} — coeficientul caracteristic tipului constructiv.

Evident, pentru construcția normalizată $K_{tub} = 1$, iar pentru construcția simplificată $K_{tub} = 0{,}71$.

Coeficientul de abateri nu prezintă interes în sine, coeficientul de etalonare fiind suficient pentru aprecierea calității unui tub și pentru calcularea vitezei reale. Tuburile simplificate pot fi considerate ca fiind obținute prin transformarea tuburilor normalizate. Valoarea factorului de transformare, luînd ca parametru de referință viteza fluidului, este egală cu 0,71.

Caracteristici dinamice

Procesele de măsurare de durată redusă, pentru care sînt destinate cu precădere tuburile Pitot-Prandtl, echivalează cu regimuri nestaționare. Din acest motiv, comportarea dinamică a dispozitivelor prezintă interes pentru desfășurarea corectă a măsurătorilor.

Pentru o concretizare mai evidentă, se consideră un sistem de măsurare a vitezei v într-un fluid cu densitatea ρ, format dintr-un traductor (tubul Pitot-Prandtl), un manometru diferențial și un element de linearizare. Schema funcțională este prezentată în figura 3. Linearizarea introdusă simplifică problema și corespunde majorității cazurilor practice, dat fiind că manometrele diferențiale pentru măsurători de debite sau viteze în fluide cuprind și un dispozitiv care execută linearizarea indicațiilor.

Comportarea dinamică a unui astfel de sistem este descrisă de o ecuație diferențială de ordinul II cu

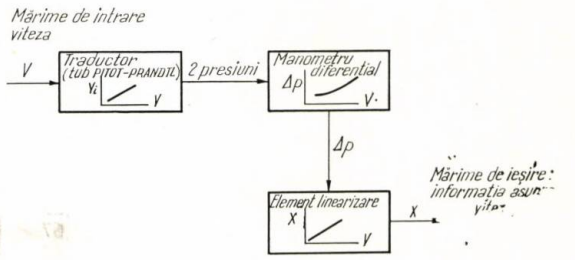


Fig. 3. Schema funcțională a unui sistem de măsură a vitezei în fluide cu tub Pitot-Prandtl.

coeficienți constanți. Mărimea de intrare a sistemului de măsură este viteza v, iar mărimea de ieșire este informația x (măsura vitezei), ambele mărimi fiind considerate funcții de timp. Ecuația diferențială este [8]:

$$\omega_n^2 v = \frac{d^2x}{dt^2} + 2\xi \frac{dx}{dt} + \omega_n^2 x \qquad (15)$$

în care:

ω_n este frecvența proprie neamortizată a sistemului;

ξ — factorul de amortizare corespunzător.

Ecuațiile (2) sau (12), într-o formă generală, se pot scrie:

$$v = K_{tub} \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho}} \qquad (16)$$

Presiunea diferențială constituie semnal de intrare pentru elementul de linearizare și va fi transformată în semnalul de ieșire proporțional x:

$$x = C\sqrt{\Delta p} \qquad (17)$$

unde C este o constantă a aparatului de măsură.

Deci:

$$x = C \frac{v\sqrt{\rho}}{K_{tub}\sqrt{2}} \qquad (18)$$

Ecuațiile (17) și (18) redau dependența funcțională reciprocă între cele două funcții de timp v și x.

Echivalența celor două ecuații duce la identitatea coeficienților termenilor similari, rezultînd:

$$\omega_n^2 = C \frac{\sqrt{\rho}}{K_{tub}\sqrt{2}} \qquad (19)$$

Notînd $\beta = \sqrt{\frac{C}{2}}$, factor caracteristic al aparatului de măsură, expresia frecvenței proprii neamortizate a sistemului devine:

$$\omega_n = \beta \rho^{0{,}25} K_{tub}^{-0{,}5} \qquad (20)$$

Pe această cale se poate aprecia frecvența proprie neamortizată ω_n, care, împreună cu factorul de amortizare ξ, determină viteza de răspuns și răspunsul la un semnal de formă dată, de exemplu treaptă. Acest tip de semnal, în cazul tuburilor Pitot-Prandtl, rezultă din variația bruscă a valorii vitezei fluidului și apare des în practica măsurătorilor în situații,

Tabela 1

DATELE DE ETALONARE ALE TUBURILOR PITOT-PRANDTL SIMPLIFICATE

Tubul diametru x lungime x diametru orificii, mm	Determinarea, n	Viteza reală v, m/s	Viteza indicată, v_i, m/s	Corecția, $k_C = v/vi$	Coeficientul de etalonare, K_{et}	Abaterile de la valoarea K_{et}		
						abaterea individuală, a_i	abaterea standard	abaterea medie simplă
I.								
8 × 700 × 1,2	1	8,05	10,25	0,735		+0,011		
	2	15,70	21,67	0,724		—0,001	0,006	0,0049
	3	21,90	30,44	0,719	0,724	—0,005	V = 0,83%	
	4	26,70	36,97	0,721		—0,003		
	5	30,22	41,90	0,721		—0,003		
II.								
14 × 1 200 × 2,5	1	8,05	11,10	0,725		—0,015		
	2	14,74	20,20	0,731		—0,009	0,011	0,0076
	3	21,30	28,70	0,744	0,740	+0,001	V = 1,49%	
	4	26,02	34,90	0,746		+0,006		
	5	34,90	46,00	0,752		+0,008		
III.								
8 × 1 300 × 1,2	1	5,20	7,18	0,725		0,000		
	2	8,40	11,45	0,730		+0,005	0,0038	0,0031
	3	12,15	16,90	0,720	0,725	—0,005	V = 0,52%	
	4	15,00	20,70	0,725		0,000		
	5	18,00	24,90	0,723		—0,002		
IV.								
16 × 1 800 × 3	1	9,10	12,50	0,728		0,000		
	2	12,50	17,20	0,726		—0,002	0,0030	0,0025
	3	13,70	18,90	0,725	0,728	—0,003	V = 0,41%	
	4	15,50	21,20	0,732		+0,004		
	5	17,80	24,40	0,730		+0,002		

cum sînt: pornirea unei instalații sau introducerea tubului în conducte (chiar dacă regimul curgerii este staționar).

Amplitudinea maximă a răspunsului la semnalul treaptă cînd valoarea factorului de amortizare este nulă poate atinge 200% din valoarea staționară. Notînd cu ω_n și ω_n' frecvențele proprii neamortizate a două sisteme de măsură analoge celui considerat, care lucrează cu un tub normalizat, respectiv cu un tub simplificat, în condițiile β = constant, pe același fluid (ρ = constant), se poate deduce:

$$\left(\frac{\omega_n}{\omega_n'}\right)^2 = \frac{K_{tub}}{K_{tub}'} \qquad (21)$$

Aceasta înseamnă că, în cazul utilizării tuburilor simplificate, șocul inițial care se transmite aparatului de măsură este mai puternic decît în cazul tuburilor de construcție normalizată. Din această cauză, la efectuarea măsurătorilor cu tuburi simplificate, se vor prefera aparate de măsură cu limitele mai largi ale domeniului sau cu o bună amortizare.

Întrebuințarea a două conducte de impuls pentru presiuni avînd diametre diferite nu are efecte dinamice importante, dată fiind lungimea relativ redusă a lor. Propagarea semnalelor se face cu viteza sunetului, timpul de transmitere este foarte scurt și nu apar perturbații sau distorsiuni ale semnalului diferențial.

Rezultate experimentale

Inițial au fost confecționate două tuburi de construcție simplificată numerotate cu I și II, ale căror dimensiuni sînt date în tabela 1. Etalonarea lor a fost făcută de laboratorul de aerodinamică al Institutului politehnic București, folosindu-se tuburi-etalon normalizate. Ulterior, pe baza primelor rezultate, au mai fost confecționate încă două tuburi simplificate, care au primit numerele III și IV. Aceste tuburi au fost etalonate prin măsurători simultane cu un tub normalizat avînd o construcție deosebit de îngrijită (K_{et} = 0,999). Măsurătorile simultane au fost executate de conducte de ventilație industrială de diametru mare, luîndu-se precauțiile necesare pentru ca precizia rezultatelor să fie satisfăcătoare.

Datele privind stabilirea valorilor coeficienților K_{et} pentru cele patru tuburi simplificate sînt prezentate în tabela 1.

Se menționează că, lucrarea avînd un caracter strict operativ, simplificarea a dat posibilitatea realizării unei truse de tuburi Pitot-Prandtl într-un termen scurt, inferior duratei de procurare de la furnizori specializați și cu cheltuieli foarte scăzute.

Tuburile simplificate, avînd o solicitare proprie la încovoiere mai mică decît cele normalizate echivalente ca diametru, a fost posibilă realizarea unor lungimi sensibil mai mari decît cele uzuale, corespunzător cerințelor de exploatare.

Măsurătorile de rutină efectuate cu tuburile simplificate și în paralel cu două tuburi normalizate, respectîndu-se condiția ca diametrul tubului de măsură să fie cel mult egal cu 1/50 din diametrul conductei [1], au dat rezultate bune. În condiții constante, vitezele, exprimate în m/s, măsurate cu cele două tipuri de tub au coincis la prima zecimală.

Analiza datelor din tabela 1 a dus la observațiile care urmează:

a) abaterile-standard σ de la valoarea K_{et} a fiecărui tub simplificat în parte corespund unei variații V care nu depășește 1,5%; aceasta corespunde preciziei obișnuite în măsurătorile de bună calitate pentru viteze și debite la fluide;

b) abaterile medii simple de la valoarea K_{et} respectă pentru fiecare tub în parte legea distribuției normale, în forma [9]:

$$\eta = 0{,}797\,\sigma \qquad (21)$$

și se poate trage concluzia importantă că valoarea coeficientului caracteristic al tubului este independentă de viteză, în intervalul de viteză cercetat, care corespunde valorilor uzuale;

c) valorile coeficientului K_{et} nu depind nici de dimensiunile tubului; considerînd ansamblul de rezultate obținute pentru toate cele patru tuburi experimentate, valoarea abaterii-standard comparată cu abaterea medie simplă indică existența distribuției normale (fig. 4); abaterile de la valoarea calculată considerînd tuburile perfect executate ($K_{tub} = 0{,}71$) se datoresc unor factori de execuție cu acțiune sistematică.

Datele experimentale interpretate prin prisma numărului optim de experiențe pentru stabilirea valabilității concluziilor unor lucrări confirmă premisele din paragrafele anterioare și conferă rezultatelor obținute, un caracter suficient de solid de certitudine. Observațiile asupra comportării dinamice a tuburilor simplificate au arătat că printr-o alegere bună a manometrului diferențial cu care se lucrează, eventual chiar vitezometre de avion, se înlătură neajunsurile șocului inițial mărit. De asemenea a fost constatată simetria prizelor de presiune, oricare din cele două prize, a căror diferență intervine în calculul vitezei fluidului.

Tuburile simplificate pot servi și la stabilirea presiunii statice nealterate, a cărei valoare se calculează în mod simplu cu relațiile (10) — (12).

Concluzii

Tuburile Pitot-Prandtl simplificate prezintă avantaje evidente față de construcția obișnuită, normalizată. Forma lor permite introducerea mai ușoară în locurile de măsură. O dată cu dublarea presiunilor diferențiale realizate, în cazul cînd sînt corect etalonate, tuburile de construcție simplificată măresc precizia și productivitatea lucrărilor de măsurare. Confecționarea lor poate fi încredințată unui atelier mecanic uzinal.

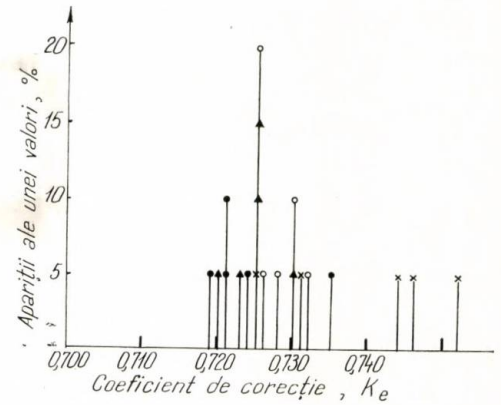


Fig. 4. Distribuția abaterilor de la K_{et} pentru ansamblul a patru tuburi Pitot-Prandtl simplificate. Valori medii pentru 4 tuburi:
$K_{et} = 0{,}729$; $\sigma = \pm 0{,}0074$; $\eta = 0{,}0059$;
● — tubul I; ▲ — tubul II; × — tubul III; O — tubul IV.

Pentru măsurări industriale, tuburile simplificate pot înlocui în mod avantajos tuburile normalizate, atît din producția din țară, cît și pe cele de import. În lucrările de cercetare, construcția simplificată se poate dovedi utilă în multe cazuri, cu condiția ca etalonarea să se facă foarte precis. Dimensiunile tubului pot fi reduse în așa fel, încît să fie introduse chiar și în straturi subțiri de fluide în curgere.

Pentru vitezele mici întîlnite de regulă în instalațiile de laborator și pe modele, dublarea presiunii diferențiale realizate de tubul simplificat devine și mai avantajoasă.

Bibliografie

1. Bratu, E. A. Operații și utilaje din industria chimică, 1, București, Editura tehnică 1960, ed. I, p. 269; 1969, ed. II, p. 379.
2. Carafoli, E. Aerodinamica vitezelor mari (Fluide compresibile), București, Editura Academiei, 1957, p. 157—235.
3. * * * Ministerul Energiei Electrice — Inspecția energetică de Stat. Îndrumător pentru măsurători termotehnice, I, ESIP, 1964, p. 77.
4. Vilker, D. S. Laboratornîi praktikum po ghidromehanike, Moscova, Leningrad, Fizmatghiz, 1959, p. 92.
5. Toperverh, N. I. și Serman, M. L. Aparate termotehnice de măsurat și reglat întrebuințate în uzinele metalurgice, București, Editura tehnică, 1954, p. 124.
6. Bălăcescu, I. Aparate de măsurat și control în industria chimică și petrolieră, I, București, Editura didactică și pedagogică, 1963, p. 152.
7. Pariel, J. M. și Braud, Y. În: Mesures — Régulation — Automatisme, 31, 2, 1966, p. 65—72.
8. Kopelovici, A. P. Sisteme de reglare automată (metode de calcul inginerești), București, Editura tehnică, 1963, p. 57.
9. Batuner, L. M. și Pozin, M. E. Metode matematice în tehnica chimică, București, Editura tehnică 1956, p. 473.
10. Coulson, J. M. și Richardson, J. F. Chemical Engineering 1, Oxford-London N.Y.,-Paris, Pergamon-Press 1964, p. 106.

REVISTA DE CHIMIE ANALITICĂ

(Supliment al Revistei de Chimie)

Începînd din ianuarie 1971, va apare trimestrial „Revista de chimie analitică", ca supliment al Revistei de chimie. Ţinînd seama de numărul mare de chimişti analişti care activează în cele mai diverse sectoare de activitate productivă şi de cercetare, această nouă publicaţie îşi propune să devină un instrument de antrenare şi stimulare a cercetării proprii fundamentale şi aplicative în domeniul chimiei analitice.

În coloanele revistei se vor publica lucrări originale, metode noi de separare, identificare şi determinare construcţii de aparate, procedee noi de analiză rapidă continuă şi automată, articole de sinteză bazate pe literatura la zi, informaţii, recenzii, indicaţii bibliografice, reclame.

Materialele care urmează a fi publicate, vor fi trimise pe adresa redacţiei: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Bd. N. Bălcescu nr. 16, sector 1, Bucureşti, cu menţiunea „pentru revista de chimie analitică".

Costul unui abonament anual pentru instituţii, este de 100 lei şi se poate depune în contul de viramente nr. 640.301.14 BNRSR Filiala sector 1, Bucureşti sau la sediul redacţiei.

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE ANALITICĂ

Unul din domeniile de strictă specialitate care s-a dezvoltat foarte mult în ultimii ani o dată cu dezvoltarea industriei, în general, şi, în special, a industriei chimice, este chimia analitică.

Tematica Revistei de chimie analitică urmăreşte să cuprindă probleme care interesează cercetarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea produselor, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

1. Probleme de cercetare fundamentală şi aplicativă.

Lucrări care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a fenomenelor şi tehnicilor de bază, metode moderne care pot îmbunătăţi sau înlocui actualele metode aplicate în controlul tehnologic pentru cunoaşterea proceselor ce se petrec în diferite faze catalitice, de prelucrare a hidrocarburilor lichide şi gazoase, prelucrare a minereurilor sau de finisare a produselor, mecanisme ale unor procese de sinteză organică de bază sau sinteză fină, cercetări de analiză spectrală, electrochimie, metode magnetice, de raze X, metode de separare, de interpretare statistică, de automatizare etc.

2. Lucrări de sinteză bazate pe studiul literaturii de specialitate, atît în domeniul teoretic, cît şi cel aplicativ.

3. Informaţii şi anunţuri referitoare la manifestări de chimie analitică interne şi internaţionale.

4. Recenzii de cărţi şi articole de specialitate, informaţii bibliografice.

5. Reclame privind reactivi, tehnică de lucru, aparatură de laborator.

Alexandra Cormoş şi Emilia Vărzaru

NOI METODE DE SINTEZĂ ŞI ANALIZĂ A FERITELOR DE NICHEL

Datele cu privire la proprietăţile electrice ale feritelor de nichel-fier, publicate pînă în prezent, conţin unele elemente contradictorii, ceea ce a făcut necesară cercetarea sistemului $NiFe_2O_4 - Fe_3O_4$ pe un număr cît mai mare de compoziţii. Unul din factorii esenţiali ai interpretării proprietăţilor electrice ale acestui sistem este obţinerea unor compoziţii cît mai omogene şi bine caracterizate din punct de vedere analitic (atît în ceea ce priveşte concentraţia ionilor prezenţi în compoziţie, cît şi în ceea ce priveşte valenţa lor).

Prepararea uzuală a feritelor implică o reacţie în stare solidă între cei doi oxizi metalici. Pe această cale se obţin materiale feromagnetice sub formă de particule mari, ceea ce necesită difuziunea cationilor peste distanţe mari şi, deci, temperaturi înalte pentru sinterizare. În plus, materialele feromagnetice sub formă de particule fine manifestă permanent proprietăţi magnetice, în timp ce sub formă de particule mari manifestă proprietăţi magnetice temporare.

A fost elaborată o metodă de preparare a feritelor sub formă de particule fine din soluţie solidă de oxalaţi. Ca metode de sinteză pe cale umedă a feritelor de nichel ($Ni_x Fe_3 - {}_xO_4$ unde $x = 0{,}02 - 1$) în prealabil experimentate de autori, se menţionează:

1) Precipitarea cu NaOH a unei soluţii conţinînd cele două cloruri ($NiCl_2$ şi $FeCl_3$) în proporţii cunoscute [1, 2].

2) Precipitarea simultană cu ajutorul unei cantităţi calculate de NaOH urmată de fierberea în apă bidistilată a precipitatului obţinut după filtrare şi spălare [3]. Viteza de reacţie creşte cu temperatura. Astfel, ferita de nichel se formează în 72 de ore la 60°C şi numai în 8 ore la 80°C. Combinarea celor două metale s-a pus în evidenţă pe cale chimică: se supune amestecul la acţiunea KCN la 60°C, cînd KCN reacţionează cu oxizii metalelor bivalente, fără să atace oxidul de fier. După fierbere la 100°C nu se mai produce atacul.

3) Prin analogie cu metoda de preparare a feritei de mangan după o metodă japoneză [4], soluţia conţinînd $NiCl_2$ şi $FeCl_2$ a fost precipitată cu o soluţie de NaOH 20% (din biuretă) sub agitare, la 70°C şi barbotare de aer prin soluţie. După răcire şi decantare, precipitatul s-a filtrat prin hîrtie de filtru bandă albă.

4) Tratarea hidroxizilor de fier şi nichel cu H_2SO_4 25% la cald, sub agitare [5]. Volume din soluţie de $FeCl_3$ şi $NiCl_2$ calculate aşa fel, pentru a se obţine o cantitate de 10 g $NiFe_2O_4$, au fost precipitate împreună cu 50 cm³ soluţie NaOH 20% (din biuretă) sub agitare la cald, pînă la $pH > 9$. După îndepărtarea soluţiei decantate s-a lucrat mai departe în două moduri: *a)* s-au adăugat 100 cm³ H_2SO_4 25%, s-a fiert şi s-a lăsat pînă a doua zi cînd s-a filtrat prin bandă albastră; *b)* amestecul de hidroxizi s-a uscat la 150°C, s-a mojarat şi s-a tratat cu H_2SO_4 25% la cald. Prin această metodă s-a obţinut o cantitate foarte mică de ferită, datorită solubilităţii în mediu acid.

5) Evaporarea unui amestec de soluţie de $NiCl_2$ şi $FeCl_2$ în proporţii stabilite pentru a obţine ferita $NiFe_2O_4$. Prin cele cinci metode enumerate s-au obţinut precipitate voluminoase, greu de filtrat şi spălat. Din cauza spălării greoaie nu s-a putut îndepărta complet sodiul. Lucrînd în aceleaşi condiţii nu s-au obţinut materiale feromagnetice în particule mici. Din cauza acestor inconveniente, s-a renunţat la metoda pe cale umedă prin precipitare cu NaOH şi s-au făcut precipitări cu oxalat de amoniu şi acid oxalic.

6) Metoda coprecipitării cu acid oxalic. O stoichiometrie cu devieri minime s-a obţinut la probele preparate prin coprecipitarea oxalaţilor micşti, urmată de un tratament termic corespunzător. S-a lucrat cu soluţie de acetat de nichel şi soluţie de clorură feroasă. (Nu s-a lucrat cu $FeCl_3$ întrucît oxalatul feric este foarte solubil în apă). Concentraţia soluţiilor s-a calculat pentru aproximativ 40 g la 1 000 cm³ soluţie atît pentru soluţia de acetat de nichel, cît şi pentru soluţia de clorură feroasă. Dacă $FeCl_2$ este puţin oxidată, ea trebuie în prealabil redusă, după dizolvare, cu clorhidrat de hidroxilamină; se filtrează la vid prin hîrtie de filtru bandă albă. Se mai adaugă o cantitate mică de clorhidrat de hidroxilamină. În flacoane închise se poate păstra astfel timp de 2—3 săptămîni, fără a se oxida fierul.

Conţinutul de nichel din soluţia de $Ni(CH_3COO)_2$ a fost determinat prin titrarea unui exces de soluţie de complexon III 0,01 M cu o soluţie de sulfat de magneziu 0,01 M, în prezenţă de negru eriocrom T [6].

Conţinutul de fier din soluţia de $FeCl_2$ a fost determinat prin titrare directă cu o soluţie de complexon III 0,01 M, în prezenţă de xilenol orange [7].

După amestecarea soluţiei de acetat de nichel cu soluţia de clorură feroasă, în proporţii calculate, s-a făcut o coprecipitare omogenă cu soluţie de acid oxalic sub agitare, încălzind apa şi soluţia de acid oxalic:

$$Ni(C_2H_3O_2)_2 + 2FeCl_2 + 3H_2C_2O_4 =$$
$$= NiFe_2(C_2O_4)_3 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$$

Cantitatea de acid oxalic a fost adăugată în mic exces, pentru a se asigura o precipitare completă.

S-a obținut un precipitat fin, totuși ușor filtrabil. (Fără precipitare omogenă a rezultat un precipitat care a trecut chiar prin filtrul G_4). După decantare și răcire, precipitatul s-a filtrat prin filtrul G_4 și s-a spălat. Produsele de precipitare au fost cristale mixte, ceea ce asigură o distribuție statistică a cationilor.

Prin tratament termic, s-au obținut apoi oxizi micști conform reacției:

$$NiFe_2(C_2O_4)_3 + 1/2O_2 = NiOFe_2O_3 + 3CO_2 + 3CO$$

Trecerea oxalaților micști în oxizi s-a făcut prin încălzire la 500°C în aer, cînd Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+}. După răcire, feritele se mențin o oră la 1 100°C pentru formarea spinelilor.

7) În aceleași condiții s-a încercat și coprecipitarea cu oxalat de amoniu [8]. Datorită solubilității nichelului, în prezența sărurilor de amoniu se pierde prea mult nichel în raport cu fier și raportul Ni/Fe nu rămîne constant.

Atît la metoda de precipitare cu acid oxalic, cît și la metoda de precipitare cu oxalat de amoniu, trebuie să se facă corecții de solubilitate. La metoda cu acid oxalic, pierderile în filtrat sînt mai mici. De exemplu, la ferita de nichel $NiFe_2O_4$ calculul teoretic indică următorul conținut: 25,039% Ni și 47,655% Fe. Analiza chimică arată obținerea unei ferite cu 25,33% Ni și 45,95% Fe. Pierderea de fier corespunde cu cantitatea determinată analitic în filtratele de la precipitare și în soluțiile de spălare. Calculînd corecția pentru fier și preparînd alte probe cu corecție calculată, se obține o reproducere bună a metodei, în aceleași condiții de lucru. Raportul Ni/Fe la o serie de șase probe a rămas constant.

La metoda de preparare cu oxalat de amoniu, analiza chimică arată conținutul de 21,79% Ni și 48,90% Fe. Calculînd corecțiile și preparînd o serie de probe în aceleași condiții, nu se obține o reproducere bună, raportul Ni/Fe nu rămîne constant ca în cazul metodei de preparare cu acid oxalic.

Deci, dintre toate metodele de sinteză a feritei de nichel experimentate, cele mai bune rezultate au fost obținute prin metoda coprecipitării cu acid oxalic.

Analiza chimică a feritelor de nichel

Pentru a se cunoaște stoichiometria produsului și raportul Fe/Ni, este necesară analizarea chimică a materialului.

La produsul stoichiometric $Ni_x Fe_{3-x} O_4$ (1) cu $x = 1$, raportul Fe/Ni este 2. Calcularea lui se face astfel:

$$\frac{M_{Ni}}{M_{Fe}} = a; \quad \frac{C_{Fe}}{C_{Ni}} = b; \quad bxa = d; \quad \frac{3-x}{x} = d \qquad (1)$$

unde:

M este masa atomică;

C — concentrația cationilor obținută din analiza chimică.

Introducînd valoarea lui x în formula (1) se obține stoichiometria produsului preparat.

Materialul oxidic tratat la temperaturi înalte devine insolubil în orice fel de acizi. Pentru a fi adus în soluție, s-a aplicat metoda reducerii lui în curent de H_2, timp de 15 min, la temperatura de 800°C. Produsul obținut are aproape aspectul unui aliaj Fe — Ni și devine ușor solubil în acizi. Reducerea nu este necesar să fie completă, păstrîndu-se un conținut în oxigen de 3%.

Metoda de analiză chimică aplicată a fost o metodă complexometrică de dozare a conținutului de fier și nichel [9]. În prima etapă se dozează ambii cationi, adăugîndu-se în soluție un exces de soluție de complexon III 0,01 M și titrîndu-se acest exces cu o soluție de Th. $(NO_3)_4 . 4H_2O$ 0,01 M, în prezența indicatorului xilenol-orange; apoi se determină conținutul în nichel prin titrare directă cu o soluție de complexon III 0,01 M în prezență de murexid [10].

Exactitatea metodei a fost verificată cu etaloane spectral pure Johnson-Matthey, de Fe_2O_3 și Ni metalic.

Reactivi folosiți

Soluție complexon III (EDTA, Chelaton III)0,01M.

Soluție $Th(NO_3)_4 . 4H_2O$ 0,01 M cu factorul determinat față de o soluție de complexon III 0,01 M.

Soluție de xilenol-orange, 0,5% în apă bidistilată.

Tampon acetic.

Murexid solid în diluție 1:100 cu NaCl solidă.

Soluție NH_4OH concentrată.

Soluție de trietanolamină (TEA) 30% în apă bidistilată.

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,1—0,2 g material care se dizolvă în apă regală, se aduce la sec, se reia cu HCl și se aduce soluția la balon cotat. Se ia o cotă-parte (d) din balon, se adaugă un exces de soluție de complexon III 0,01 M (a), se aduce la $pH = 3$ cu tampon acetic [10], se adaugă patru picături soluție apoasă de xilenol-orange și se titrează cu soluție $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ 0,01 M de la galben la roșu (b). Rezultă suma fier + nichel. Pe o altă cotă-parte (d) din același balon, se determină conținutul în nichel astfel: la probă se adaugă 5—10 cm³ soluție apoasă de trietanolamină (TEA) 30% pentru blocarea Fe^{3+}, soluție de NH_4OH concentrat și indicator murexid. Se titrează direct cu soluție de complexon III 0,01 M de la galben-brun la violet (c). Diferența celor două titrări dă conținutul în fier.

Calcul

$$\% \text{ Fe} = \frac{a - (b + c) \times 0{,}0005585 \times d \times 100}{g} \qquad (2)$$

$$\% \text{ Ni} = \frac{c \times 0{,}0005871 \times d \times 100}{g} \qquad (3)$$

unde:

a reprezintă soluție complexon III 0,01 M adăugați în exces, cm³;

b — soluție $Th(NO_3)_4 . 4H_2O$ 0,01 M, în cm³;

c — soluție complexon III 0,01 M folosiți la titrare Ni^{2+}, cm³;

d — diluția;

g — cantitatea de material cîntărită, g.

Determinarea Fe^{2+}

Prezența ionului Fe^{2+} în feritele de nichel tratate la temperaturi înalte, mărește conductibilitatea lor electrică. Pentru calcularea acesteia se folosește coeficientul Seebeck, în formula căruia intră și concentrația ionilor Fe^{2+}. Pentru punerea în evidență a acestor ioni în formula chimică a produsului, aceasta se scrie sub forma: Fe^{3+} $[Me_x^{2+}$ Fe_{1-x}^{2+} $Fe^{3+}]$ O_4. În cazul feritei $NiFe_2O_4$, concentrația ionilor Fe^{2+} este nulă.

Pentru determinarea pe cale chimică a Fe^{2+}, proba se aduce în soluție cu ajutorul H_3PO_4 soluție 89%. Deoarece acest acid atacă sticla, nu se recomandă folosirea aceluiași vas de reacție de mai multe ori, obținîndu-se rezultate eronate [11].

Reactivi folosiți

Soluție $KMnO_4$ 0,1 N cu factor determinat după metode cunoscute.

Soluție 89% H_3PO_4.

Soluție 25% H_2SO_4.

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,05—0,1 g ferită, peste care se adaugă 10 cm^3 soluție 89% H_3PO_4. Se face legătura cu sursa de CO_2 (pentru a nu se oxida materialul în timpul dizolvării) și se încălzește la 250—270°C, pînă la dizolvare completă. Se răcește tot în atmosferă de CO_2, și soluția obținută se trece cantitativ într-un vas de titrare, în care se adaugă 50 cm^3 H_2SO_4 soluție 25%. Se titrează cu soluție de $KMnO_4$ 0,01 N pînă la apariția primei picături roz (în cazul cantităților mici de fier bivalent, titrarea se face cu soluție de $KMnO_4$ 0,01 N).

Calcul

$$\% Fe^{2+} = \frac{V \times 0{,}005585 \times 100}{g} \qquad (4)$$

unde:

V reprezintă soluție $KMnO_4$ 0,01 N, întrebuințați la titrare, cm^3;

g — cantitatea de substanță luată în analiză, g.

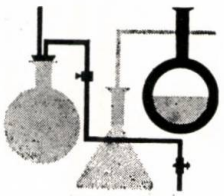
Concluzii

Dintre toate metodele de preparare a feritelor de nichel-fier expuse în lucrarea de față, a fost aplicată cu rezultate bune în laborator, metoda de preparare prin coprecipitarea soluțiilor sărurilor metalice cu soluție de acid oxalic.

Metoda de analiză chimică pentru determinarea ionilor fier și nichel, cît și cea a concentrației de Fe^{2+} a dat, de asemenea, rezultate bune, verificate prin curbele trasate în urma măsurătorilor electrice.

Bibliografie

1. Forestier, R. și Chaudron, G. În: C.R. **181,** 1925, p. 509.
2. Forestier, R. În: Ann. Chim., **10,** 9, 1928, p. 317.
3. Longuet, E. În: C.R., **213,** 1941, p. 483.
4. Yasuoka, H. și Hirai, A. În: J. Phys. Soc. Jap., **22,** nr. 1, 1967, p. 174.
5. Gerasimov, B. În: J. Chim. Gen., U.R.S.S. **18,** 1948, p. 154.
6. Schwarzenbach, G. Die Komplexometrische Titration. Ed. 2; Editura F. Enke, Stuttgart, 1956, p. 76.
7. Körös, E. și Barcza, L. În: Chem. Anal., **48,** 1959, p. 69 prin Handbook of analytical chemistry. Ed. 1, Editura Mc. Graw-Hill Book comp. New. York, p. 3—176.
8. Kleinert, P. și Funke, A. În: Z. Chem., **5,** 1961, p. 155.
9. Meites, L. Handbook of analytical chemistry. Ed. 1 U.S.A. Editura Mc. Graw-Hill Book Comp. Inc., 1963, p. 3—97; p. 3—178; p. 3—185.
10. Pribil, R. În: C.C.C.C. **19,** 1954, p. 61.
11. Kleinert, P. și Funke, A. În: Z. Chem., **5,** 1962, p. 155.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

Ureea a devenit, în prezent, îngrășămîntul cu azot de cea mai mare perspectivă. Sintetizată în anul 1828 de către chimistul german Wöhler, ureea a început să fie produsă pe scară industrială abia după aproape un secol, respectiv în anul 1926, pe baza unui procedeu pus la punct în anul 1868 de către chimistul rus Basarov, din bioxid de carbon și amoniac, procedeu ce stă și astăzi la baza tuturor instalațiilor pentru sinteza ureei. Pînă la mijlocul deceniului trecut, ureea a avut o întrebuințare limitată ca îngrășămînt, principalul produs utilizat fiind azotatul de amoniu. Conținutul ridicat în azot — 46,6%, precum și faptul că ureea poate fi utilizată ca îngrășămînt atît în formă solidă sau lichidă, cît și sub formă de îngrășămînt cu solubilizare lentă ca, de exemplu, produsele de uree-formaldehidă, a făcut ca producția de uree să crească spectaculos în ultimii 15 ani. Acest fenomen rezultă, în mod evident, din tabela următoare în care este exprimată producția mondială, în mii tone azot.

Anul	Total îngrășăminte cu azot	Total uree	Ponderea ureei din producția totală de N, %
1956/1957	7 936,0	314	3,9
1958/1959	9 523,0	548,5	5,7
1960/1961	11 224,0	834,20	7,4
1962/1963	13 331,0	1 258,6	9,4
1964/1965	17 408,0	2 074,9	11,9
1966/1967	21 944,0	3 407,0	15,5

Capacitățile producției de uree au crescut într-un ritm și mai susținut în ultimii ani, astfel de instalații apărînd nu numai în țările puternic industrializate din Europa, în Japonia și S.U.A. ci și în țările din răsăritul Europei, în Asia și în America Latină. La nivelul anului 1968/1969 capacitatea mondială de uree, exprimată în mil. t. produs finit, este estimată la 18, iar pentru anul 1970/1971 se apreciază că va spori la 25.
Distribuirea instalațiilor de uree pe principalele regiuni ale globului, exprimată în procente din capacitatea mondială a anului respectiv, este indicată în tabela următoare:

	1950/1951,	1959/1960	1966/1967
Europa de vest, %	28	22	23
Europa de răsărit, %	5	1	19
America de Nord, %	56	39	22
America de Sud, %	—	—	1
America Centrală, %	—	—	2
Asia, %	11	38	31
Africa, %	—	—	1
Australia, %	—	—	sub 1
Total, %	100	100	100
milioane t N	0,2	1,9	11,2

În ultimul timp, avalanșa de instalații noi de uree este atît de mare, încît, de multe ori, noile instalații nu par a fi realizate în urma existenței unor piețe certe de desfacere, ci, mai curînd, în urma existenței unei baze de materii prime ieftine, cum ar fi, de exemplu, cazul noilor instalații de uree amplasate în regiunea Golfului Persic.
O analiză făcută recent de către un grup de experți, cu privire la amplasarea noilor instalații de uree care se vor construi în perioada 1970—1971 pe plan mondial, a dus la concluzia că, din tonajul total al acestora, numai 22% pot fi justificate pe baza unor previziuni realiste, cu privire la posibilitățile de desfacere internă și la export atît ca îngrășămînt, cît și ca nitrat, sau în scopuri industriale. Se pare că la această situație s-a ajuns datorită, în principal, faptului că în multe țări în care, pînă în prezent, îngrășămintele cu azot au fost importate și care dispun de materii prime naturale ieftine își construiesc instalații proprii de amoniac, care, pentru a fi competitive, dispun de capacități ce depășesc cu mult necesarul intern. În această situație, modul cel mai rațional de a transporta excesul de amoniac pe piețe străine, precum și modul cel mai avantajos de a-l depozita de la o campanie agricolă la alta, a devenit ureea.
În comparație cu anul 1966/1967, capacitatea mondială de uree, exprimată în mii t produs finit, în principalele regiuni ale globului, evoluează după cum urmează:

	1966/1967	1968/1969	1970/1971
Europa de vest	2 610	4 223	5 504
Europa de răsărit	2 131	4 566	5 568
America de Nord	2 522	3 579	4 250
America Latină	362	467	702
Asia	3 457	5 248	7 222
Africa	100	320	402
Australia	30	145	261
Total	11 212	18 548	24 409

Sporul mare de capacitate prevăzut pe plan mondial pentru anul 1971 face pe unii experți să aprecieze că, în primii ani ai deceniului următor, multe instalații de uree vor fi utilizate sub capacitate. Cel mai mare spor de capacitate apare în anul 1970/1971 în Asia, care va dispune la nivelul acestui an de 31% din capacitatea mondială de uree. În această ipoteză, apare dificilă, în perspectivă, situația Japoniei, ca urmare a faptului că, foștii consumatori de uree japoneză, ca: Burma, Ceylon, Afganistan, Irak, Israel și Arabia Saudită și-au construit sau își construiesc instalații proprii. Un salt important în ceea ce privește creșterea capacităților de producție se manifestă și în țările din Răsăritul Europei, unde creșterea capacității atinge în 1970/1971 160%, în Europa de Vest, unde acest indice atinge 110% și în America de Nord, unde creșterea este de 70%.
La nivelul anului 1969, experții apreciază că, gradul de utilizare al capacităților de producție al instalațiilor de uree a atins un maximum în țările puternic industrializate, indicele de utilizare mediu mondial depășind 90% față de 78% cît era în anul 1966/1967.
Din întreaga cantitate de uree produsă pe plan mondial, la nivelul anului 1966/1967, 75% a fost utilizată ca îngrășămînt, 12% ca adaus la nutreț, 9% la fabricarea rășinilor sintetice și 4% în alte scopuri. Creșterea importantă de producție din ultimii trei ani este determinată în principal de consumul ureei ca îngrășămînt în agricultură, ponderea acestui consumator, reprezentînd, în anul 1969, circa 83% din consumul mondial de uree.

Evoluția structurii producției mondiale de îngrășăminte cu azot a evoluat pe sortimente, după cum urmează:

	1956/1957	1961/1962	1966/1967
Total, mil. t N %	8,3 100	11,9 100	21,8 100
din care:			
Sulfat de amoniu, %	32,3	25,2	17,0
Uree, %	3,9	8,5	15,5
Azotat de amoniu, %	30,6	33,2	32,7
Alte îngrășăminte cu azot, %	27,1	23,9	22,2
Îngrășăminte binare și ternare, %	6,1	9,2	12,6

Din examinarea acestui tabel rezultă că singurele sorturi de îngrășăminte cu azot a căror pondere sînt în creștere, pe plan mondial, sînt ureea și îngrășămintele complexe.

Și în comerțul mondial de îngrășăminte solide cu azot ponderea ureei a crescut substanțial într-un singur deceniu, așa cum rezultă din tabela următoare, în care ponderea fiecărui sort este exprimată în procente din volumul total de îngrășăminte importate:

	1956/1957	1961/1962	1966/1967
Sulfat de amoniu, %	38	34	37
Uree, %	8	17	27
Azotat de amoniu, %	26	26	21
Îngrășăminte complexe, %	5	7	13
Alte îngrășăminte, %	23	16	7
Total, %	100	100	100
milioane t N	2,0	3,1	4,7

Pînă în ultimii doi ani, principalii exportatori de uree au fost: țările din vestul Europei, S.U.A. și Japonia. Din exportul mondial de uree, țările din vestul Europei au realizat în anul 1966/1967 45%, volumul total de azot exportat pe plan mondial atingînd în acest an 1,15 mil. t. Din acest volum, 73% a fost importat de către țările din Asia, 11% de către țările Americii Latine, 7% de către țările Africii și 6% de către țările Americii de Nord. Australia a importat numai 3% din cantitatea totală de uree exportată pe plan mondial. Dintre țări, R. P. Chineză a reprezentat cel mai mare importator de uree din lume. Volumul importului de uree al acestei țări a crescut de la 29 000 t N, în anul 1956/57 la 324 000 t N în anul 1967, el fiind acoperit, în cea mai mare parte, de către țările din vestul Europei și de către Japonia. Tot aceste țări au acoperit și majoritatea importului de uree din India, alături de unele țări socialiste. Volumul importului de uree în India a atins 209 000 t N, în Coreea de Sud 164 200 t N, în Pakistan 32 200 t N, în Filipine 24 300 t N, în Vietnamul de Sud 43 700 și în Indonezia 19 300 t N. Între timp, într-o serie de țări din Asia, ca: R. P. Chineză, Coreea de Sud și Pakistan, s-au construit instalații proprii de uree, care vor reduce importul acesteia pentru acoperirea necesarului intern.

Dintre țările Americii Latine, al cărui volum total de import de uree a atins în anul 1966/1967 81 000 t N, locul întîi îl ocupă Cuba cu 25 700 t N, urmată de Mexic (16 200 t N), Panama (15 000 t N), Peru (19 000 t N) și Brazilia (11 400 t N).

În SUA, 12% din necesarul total de uree al anului 1966/1967 a fost importat. Din această cantitate aproximativ 3/4 au fost achiziționate din Canada și o pătrime din vestul Europei.

Importul total de uree al Africii este estimat la nivelul anului 1966/1967 la 84 000 t N din care Sudanul ocupă primul loc cu 29 000 t N, urmat de R.A.U. cu 13 900 t N și R.S.A. cu 14 300 t N.

Volumul mare de uree, care a început să fie consumat în ultimii ani, se datorește, în principal, avantajelor pe care acest produs le conferă în comparație cu alte produse similare. Astfel, ca îngrășămînt solid cu azot, ureea reprezintă produsul cu concentrația cea mai mare de azot, cu repercusiuni pozitive corespunzătoare în transport și depozitare. În Asia, care în prezent este cea mai mare consumatoare de uree din lume, în anul 1956/1957, sulfatul de amoniu acoperea 62% din consumul total de azot, iar ureea numai 12%, ca, după numai un deceniu, respectiv în anul 1966/67, ponderea sulfatului de amoniu să scadă la 36% în timp ce aceea a ureei să crească la 30%. Ureea, datorită conținutului ridicat de azot a început să fie distribuită și cu ajutorul aviației în condiții economice mai avantajoase decît pentru oricare alt îngrășămînt cu azot.

Această nouă metodă de aplicare prezintă în ultimul timp un interes crescînd în fertilizarea pădurilor la care cheltuielile de aplicare trebuie să fie reduse. În Suedia, unde această metodă a început să fie aplicată la un nivel de 15 000 t/an, se întrevede extinderea consumului de uree la fertilizarea pădurilor la un nivel de 350 000 t/an. Finlanda, Norvegia și Canada încep, de asemenea, să extindă fertilizarea pădurilor cu ajutorul ureei. Distribuirea ureei cu ajutorul aviației apare, de asemenea, interesantă în anumite faze de dezvoltare a plantelor și al culturilor de cereale, trestie de zahăr și orez.

Consumul de uree, sub formă de îngrășămînt solid, este indicat, în mii t N, pe plan mondial și pe principalele regiuni ale lumii, în următoarea tabelă:

	1956/1957	1961/1962	1966/1967
Europa de vest	6	49	165
Europa de răsărit	3	16	484
America de Nord	105	335	706
America Latină	34	90	202
Africa	19	50	107
Asia	163	538	1 421
Total	332	1 087	3 123

Ureea a căpătat aplicații interesante și ca component în îngrășămintele lichide din soluțiile de azotat de amoniu. S.U.A., care este cel mai mare consumator de îngrășăminte lichide, prelua în anul 1969 280 000 t N sub formă de uree în soluție, pe considerentul că, în condițiile acestei țări, forma de administrare a îngrășămintelor în sol cea mai economică s-a dovedit a fi cea lichidă. În această situație, în afara amoniacului lichefiat sau a soluțiilor apoase de amoniac, au căpătat o utilizare tot mai largă soluțiile apoase de uree cu un conținut de 28, 30 și 32% N. În prezent, această metodă se extinde în: Anglia, Franța, Canada și Israel.

În îngrășămintele compuse, ureea ocupă un loc tot mai important, datorită posibilității de obținere a unor produse cu o concentrație mai mare de elemente nutritive, decît cu ajutorul sulfatului sau a azotatului de amoniu. În tabela următoare se indică concentrațiile în elemente nutritive care se pot obține cu cei trei compuși ai azotului, pentru îngrășăminte de tipul N: P_2O_5: K_2O de 1:1:0 și 2:1:10.

Sursa de P_2O_5	Sursa de N	Îngrășămînt de tip	
		1:1:0	2:1:0
Superfosfat	Sulfat de amoniu	10:10:0	14: 7:0
	Azotat de amoniu	12:12:0	18: 9:0
	Uree	14:14:0	20:10:0
Superfosfat triplu	Sulfat de amoniu	14:14:0	16: 8:0
	Azotat de amoniu	20:20:0	24:12:0
	Uree	23:23:0	30:15:0
Fosfat monoamonic	Sulfat de amoniu	17:17:0	18: 9:0
	Azotat de amoinu	24:24:0	28:14:0
	Uree	28:28:0	34:17:0
Fosfat biamonic	Sulfat de amoniu	19:19:0	20:10:0
	Azotat de amoniu	25:25:0	28:14:0
	Uree	29:29:0	36:18:0

Utilizarea ureei în îngrăşăminte compuse granulate se află abia la început, în acest domeniu TVA făcînd numeroase experimentări. În India a început fabricaţia unor îngrăşăminte de tip 28:28:0 pe bază de fosfat de amoniu şi uree, iar la îngrăşăminte de tipul 32:20:0 şi 25:35:0, prin adaos de săruri de potasiu, se poate ajunge la îngrăşăminte de tipul 16:22:22 sau 25:15:15, produse ce prezintă un interes deosebit din punctul de vedere al depozitării şi al transportului, întrucît concentraţia în elemente nutritive ajunge pînă la 60%.

O altă utilizare importantă a ureei o constituie folosirea ei ca adaos la nutreţul rumegătoarelor. În acest scop, ureea se adaugă în amestec cu nutreţul, de preferinţă cu melasa, în proporţie de 3—6% din cantitatea de nutreţ utilizată. Ureea, ca atare, nu are un rol nutritiv asupra animalelor, dar în prezenţa acesteia se dezvoltă în stomacul rumegătoarelor microorganisme care, pe de o parte, constituie o masă proteică nutritivă, iar, pe de altă parte, enzimele secretate de aceste microorganisme hidrolizează celulozele la polizaharide inferioare asimilabile, mărind astfel randamentul de utilizare al nutreţurilor. În prezent, ureea pentru nutreţ se utilizează pe scară largă în: S.U.A., U.R.S.S., Australia şi Africa de Sud, consumul mondial fiind estimat la circa 340 000 t anual.

În scopuri tehnice consumul mediu de uree este estimat la 1 200 000 t/an, din care:

760 000 t pentru răşini ureoformaldehidice;
250 000 t pentru pelicule pe bază de dimetiluree;
100 000 t pentru melamină;
20 000 t pentru produse farmaceutice;
70 000 t în alte diferite scopuri;

Studiile de perspectivă, cu privire la dezvoltarea capacităţilor de producţie ale instalaţiilor de uree, au dus pe unii experţi la concluzia că, la nivelul anului 1970/1971, omenirea va dispune de o capacitate totală instalată de 24,4 mil. t uree, cu următoarea repartiţie:

Europa de vest	5,5 milioane tone
Europa de răsărit	5,6 milioane tone
America de Nord	4,3 milioane tone
America Latină	0,7 milioane tone
Asia	7,7 milioane tone
Africa	0,4 milioane tone
Australia	0,3 milioane tone

O evaluare de perspectivă mai îndelungată duce la aprecierea că, în mijlocul deceniului următor, capacitatea mondială a instalaţiilor de uree va atinge 38,9 mil. t, dar, după unele păreri, această cifră nu se va confirma decît dacă ritmul actual de creştere al capacităţilor de amoniac se va menţine şi în deceniul următor. În această ipoteză, consumul total de azot va atinge pe plan mondial în anul 1976/77, 75 mil. t N, din care consumul total de uree va reprezenta 30 mil. t N, respectiv 40% din consumul total de azot. Aceste prevederi apar totuşi optimiste întrucît extinderea utilizării îngrăşămintelor este legată necondiţionat de: preţul cerealelor, de posibilităţile de investiţii şi de sistemele de distribuire ale îngrăşămintelor în regiuni în care utilizarea lor nu este încă nici măcar cunoscută.

O altă estimare, ce pare a fi mai realistă, este aceea legată de creşterea consumului de azot, în general, şi de uree, în special, pentru diferite utilizări, aşa cum rezultă din tabela următoare în care consumul mondial este exprimat în mil. t N.

	1966/67	1970/71	1976/77	Indice anual de creştere
Total azot	26,5	41,6	57,6	9%
din care:				
Pentru îngrăşăminte	21,6	34,1	47,6	9%
În scopuri tehnice	4,9	7,5	10,0	8%
Total uree	3,8	6,8	11,6	12%
Pentru îngrăşăminte	3,1	5,8	9,9	12%
În scopuri tehnice	0,7	1,0	1,7	9%

În ipoteza acestor consumuri, capacitatea de uree prezumată la 38,9 mil. t/an, respectiv 17,9 mil. t N, duce la concluzia că instalaţiile de uree vor avea un indice de utilizare de pînă la 65%, faţă de 78% cît se atinge în prezent. O astfel de perspectivă va duce la închiderea unor instalaţii mici şi neeconomice şi la abandonarea unor proiecte de instalaţii noi dat fiind dificultăţile de plasarea producţiei instalaţiilor existente.

În această situaţie unele studii de conjunctură au elaborat două variante cu privire la evoluţia capacităţii de producţie a instalaţiilor de uree pe plan mondial. Acestea sînt reprezentate pe principalele regiuni geografice, în tabelele următoare, în mil. t uree anual:

	1966/67	1970/71 Estimări mai precise	1976/77 Varianta posibilă	1976/77 Varianta probabilă
Europa de vest	2,6	5,5	6,4	6,0
Europa de răsărit	2,1	5,6	7,6	7,1
America de Nord	2,5	4,3	6,6	6,6
America Latină	0,4	0,7	2,9	2,0
Asia	3,5	7,7	13,7	12,5
Africa	0,1	0,4	1,3	0,6
Australia	—	0,3	0,4	0,4
Total	11,2	24,4	38,9	35,2

În ipoteza în care varianta probabilă (35,2 mil. t uree, respectiv 16,3 mil. t N) va deveni o realitate, în tabela de mai jos se analizează excedentul sau deficitul de producţie în funcţie de gradul de utilizare al capacităţilor în două variante: (a), reprezentînd un indice de utilizare de 78 şi % şi (b), reprezentînd un indice de utilizare de 70%. Valorile la nivelul anului 1976/77 exprimă mil. t N:

	Capacitatea probabilă	Producţie		Consum prezumat	Excedent (+) sau deficit (—)	
		varianta (a)	varianta (b)		varianta (*a*)	varianta (*b*)
Europa de vest	2,8	2,2	2,0	1,2	+1,0	+0,8
Europa de răsărit	3,3	2,6	2,4	2,3	+0,3	+0,1
America de Nord	3,0	2,3	2,1	2,5	—0,2	—0,4
America Latină	0,9	0,7	0,6	0,8	—0,1	—0,2
Asia	5,8	4,5	4,2	4,2	+0,3	—
Africa	0,3	0,2	0,2	0,5	—0,3	—0,3
Australia	0,2	0,1	0,1	0,1	—	—
Total	16,3	12,6	11,6	11,6	+1	

Din analiza acestui tabel rezultă că, în ipoteza utilizării capacităţii prezumate la indicele actual de utilizare al instalaţiilor de 78%, omenirea va dispune de un excedent de producţie de uree de un milion de tone în anul 1975/76, aşa încît se prevede pentru echilibrarea balanţelor o reducere a indicelui actual de utilizare de la 78 la 70%.

Dintre procedeele posibile de fabricare a ureei, cel mai răspîndit este cel în care amoniacul şi bioxidul de carbon nereacţionat sînt absorbite în apă şi recirculate sub formă de carbonat de amoniu. Din capacitatea mondială actuală a instalaţiilor de uree, procedeul Stamicarbon reprezintă 25%, procedeul Toyo 22%, procedeul Montecatini 15% şi procedeul Chemico 9%.

Repartiţia acestor procedee pe regiuni geografice este următoarea:

Total din care:	Montecatini 100%	Stamicarbon 100%	Toyo Koatsu 100%	Chemico 100%
Europa de vest	46	28	13	8
Europa de răsărit	—	40	14	—
America de Nord	16	16	9	51
America Centrală	1	2	2	—
America de Sud	2	—	4	—
Asia	35	9	58	41
Africa	—	4	—	—
Australia	—	1	—	—

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de uree, pentru fiecare din procedeele de mai sus, sînt indicate în tabela următoare:

	Monte-catini	Stami-carbon	Toyo	Chemico
Amoniac, t	0,59	0,57	0,578	0,59
Bioxid de carbon, t	0,77	0,755	0,763	0,78
Abur la 12 at, t	4,6	1,5	0,52	2,0
Energie electrică, kWh	110	145	93	165
Apă de răcire, m³	95	100	100	83,4

În ceea ce priveşte mărimea instalaţiilor, noile unităţi dispun, în prezent, de capacităţi de 400—700 t/zi într-o singură linie tehnologică, iar în curs de realizare se află linii de cîte 1000 t/zi. Studii recente au dus la concluzia că, instalaţii de uree de 1500 t/zi, sînt realizabile atît din punct de vedere tehnic, cît şi economic. Există totuşi o reţinere în realizarea unor astfel de giganţi datorită faptului că, în cazul unei defecţiuni pe o linie unitară, se întrerupe întreaga producţie în timp ce, la o defecţiune ce apare într-o instalaţie alcătuită din mai multe linii paralele, producţia se poate realiza parţial. În ultimă analiză, capacitatea liniilor de uree este condiţionată în mare măsură de cea a liniilor de amoniac ce le alimentează.

Preţul de cost al ureei este influenţat, în mod determinant, de către costul materiilor prime şi de capacitatea instalaţiilor. În acest sens, în tabelele următoare, se indică pentru comparare preţul de cost pe t de amoniac şi t de uree în perioada 1967/1968 şi 1975/76 în care se manifestă influenţa capacităţii de producţie în două regiuni diferite, şi anume: într-o ţară industrială ca S.U.A., care foloseşte ca materie primă gazele naturale şi care are instalaţia de uree integrată în cea de amoniac, şi într-o ţară în curs de dezvoltare ca India, care foloseşte ca materie primă produsele petroliere şi în care cele două instalaţii sînt distincte. Pentru ambele variante valorile sînt exprimate în dolari.

Cazul S.U.A.

Amoniac	1967/68	1975/76
Capacitate, t/zi	1000	1500
Cost instalaţie, mil. $	15	21
Cost pe tona de amoniac:		
Gaze naturale	6,82	6,71
Energie electrică	0,21	0,19
Apa de răcire	0,15	0,15
Catalizatori şi chimicale	0,50	0,50
Manoperă directă	0,51	0,34
Manoperă indirectă	0,51	0,34
Cheltuieli fixe	9,11	8,48
Amortizare (20%)	9,11	8,48
Total preţ de cost pe t	26,92	25,20
Uree		
Capacitate, t/zi	600	600
Cost instalaţie, mil. $	8,4	8,4
Cost pe t de uree:		
amoniac, 0,570 t	15,32	14,36
aburi, 1 t	0,80	0,80
Energie electrică, 125 kWh	0,88	0,88
Apa de răcire, 55 m³	0,60	0,60
Manoperă directă	0,85	0,85
Manoperă indirectă	0,85	0,85
Cheltuieli fixe	8,50	8,50
Amortizare (20%)	8,50	8,50
Total preţ de cost pe t	36,30	35,34

Din compararea acestor cifre rezultă că, pentru o instalaţie de uree de 600 t/zi, diferenţa de preţ de cost nu depăşeşte 3% în cazul cînd aceasta este alimentată de la o instalaţie de amoniac de 1500 t/zi în loc de o instalaţie de 1 000 t/zi.

Cazul ţărilor în curs de dezvoltare:

Amoniac	1967/68	1975/76
Capacitate, t/zi	500	1000
Cost instalaţii, mil. $	20	30,8
Cost pe t de amoniac:		
Benzină	12,80	12,80
Combustibil	8,70	8,70
Apa de răcire	0,75	0,75
Catalizatori şi chimicale	1,50	1,00
Manoperă directă	1,03	0,51
Manoperă indirectă	1,03	0,51
Cheltuieli fixe	24,20	18,70
Amortizări (15%)	18,15	14,00
Total preţ de cost pe t	68,16	56,97
Uree		
Capacitate, t/zi	250	600
Costul instalaţiei, mil. $	9,02	17,80
Cost pe t de uree:		
Amoniac, 0,570 t	38,85	32,40
Abur, 1 t	0,80	0,80
Energie electrică, 125 kWh	1,25	1,25
Apă de răcire, 55 m³	2,40	2,40
Manoperă directă	1,50	0,85
Manoperă indirectă	1,50	0,85
Cheltuieli fixe	21,90	18,00
Amortizări (15%)	16,45	13,50
Total preţ de cost pe t	85,60	71,00

Diferenţa foarte mare, practic de la simplu la dublu, dintre preţul de cost al tonei de uree în celelalte cazuri analizate se datoreşte, pe de o parte, diferenţei de preţ de cost al materiilor prime necesare sintezei amoniacului, gaze naturale sau hidrocarburi lichide, iar pe de altă parte efortului de investiţie diferit în cazul instalaţiilor neintegrate în comparaţie cu cele integrate.

O trecere în revistă a problemei ureei, oricît de succintă, necesită şi enumerarea derivaţilor acesteia, care au început să fie utilizaţi ca îngrăşăminte cu solubilizare lentă. Produse de această categorie au fost experimentate în: U.R.S.S., S.U.A. Japonia şi în unele ţări din Vestul Europei. Dintre acestea, cele mai interesante, din punctul de vedere al posibilităţilor de extindere a fabricaţiei lor în perspectivă, sînt următoarele:

Uree-formaldehidă, produs realizat prin condensarea în condiţii controlate a ureei ca formaldehidă cu formare de produse între metilendiuree şi hexametilentetraureea, predominante fiind dimetilentriureea şi trimetilentetraureea. Solubilizarea azotului din aceşti compuşi depinde de activitatea bacteriană a solului. Astfel de produse se fabrică pe scară industrială în U.R.S.S. (Uzbekistan), în Franţa şi în S.U.A.

Ciclodiureea, produs rezultat prin condensarea ureei cu acetaldehida este fabricat în Japonia. Izobutiridendiureea, produs rezultat prin condensarea ureei cu izobutiraldehida, este, de asemenea, fabricată în Japonia unde se utilizează integrat în îngrăşămintele complexe.

În R. F. a Germaniei se fabrică un produs, rezultat din condensarea ureei cu aldehida crotonică, sub denumirea de floranid. Acest produs, cu un conţinut total de azot de 28%, conţine: 10% azot sub formă de azotat de amoniu, restul, de 18%, fiind sub forma compusului rezultat din condensarea ureei cu crotonaldehida.

Cloramidul se administrează o singură dată de-a lungul întregului ciclu de dezvoltare al culturilor, eliminînd azotul parţial imediat şi parţial de-a lungul întregei perioade de dezvoltare. Preţul, relativ ridicat al acestui produs, limitează utilizarea acestuia la flori şi plante ornamentale. Un produs similar se fabrică şi în Japonia sub denumirea Omu-uree. Acesta este utilizat incorporat în îngrăşăminte complexe de tip 14-14-14, 16-10-16 sau 16-8-16.

În Japonia se mai utilizează ureea şi în amestec cu pentaclorfenolatul de sodiu, care are proprietăţi ierbicide.

Un alt produs interesant al ureei este cel rezultat prin reacţia dintre o soluţie de uree şi acid sulfuric. Produsul prezintă interes întrucît se poate obţine, dintr-o soluţie apoasă de uree, un îngrăşămînt solid fără să mai fie necesar un consum de căldură necesar evaporării, evitîndu-se totodată şi pericolul de descom-

punere a ureei la biuret. Produsul este un îngrăşământ cu solubilitate imediată şi care se depozitează şi se manipulează în condiţii foarte bune.

*** UREA: British Sulphur Corporation Limited, 1969.

Industria de îngrăşăminte cu azot din R. P. Ungară a cunoscut în ultimii opt ani o dezvoltare rapidă, producţia crescînd în această perioadă de peste cinci ori. Industria de îngrăşăminte azotoase a fost înfiinţată în Ungaria în anul 1932 cînd a fost pusă în funcţiune prima instalaţie de sinteză a amoniacului, la Pet, în sudul Budapestei.

Ca materie primă în această instalaţie s-a folosit lignitul. Primul îngrăşământ fabricat a fost azotatul de calciu şi amoniu cu un conţinut de 15,5% N, nivelul de producţie atins fiind de 679 t N în 1932 şi, respectiv, 6 342 t N în 1937. În anul 1938 instalaţia de amoniac de la Pet producea 40 t/zi. Distrusă parţial în timpul celui de-al doilea război mondial ea a fost reconstruită şi repusă parţial în funcţiune în anul 1946. Produsul principal al acestei instalaţii continuă să fie azotatul de calciu şi amoniu cu un conţinut de 20,5% N. O extindere ulterioară care s-a terminat în anul 1956 a permis creşterea capacităţii de producţie a îngrăşămintelor azotoase la 33 mii t/an N, produsul principal rămînînd tot azotatul de calciu şi amoniu, cu un conţinut în azot ridicat însă la 25% N. La sfîrşitul anului 1967, la Varpalota, a fost pusă în funcţiune o instalaţie de amoniac pe gaz metan cu o capacitate de producţie de 420 t/zi, la care s-au mai adăugat noi capacităţi de producţie pentru acid azotic, azotat de amoniu, precum şi pentru 100 000 t/an uree.

După anul 1950 au fost puse în funcţiune la Kazincharcia noi capacităţi de producţie bazate pe gaze de cocserie şi apoi pe gaz metan, din care cea mai mare parte este asigurată din zăcăminte proprii. Astfel, în anul 1956 a fost pusă în funcţiune prima instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 55 t/zi folosind ca sursă de hidrogen gazele de cocserie. Amoniacul rezultat a fost utilizat la fabricarea acidului azotic şi, respectiv, a azotatului de calciu şi amoniu cu un conţinut de 20,5% N.

În anul 1958 instalaţia de amoniac a fost extinsă la 100 t/zi, iar în 1963 la 200 t/zi, în această perioadă instalaţia trecînd pe gaz metan.

În cursul anului 1964, produsul finit azotatul de calciu şi amoniu a început să fie fabricat cu 25% N. În luna iulie 1966 pe acelaşi amplasament s-a pus în funcţiune o instalaţie de caprolactamă de 5 000 t/an al cărui subprodus, sulfatul de amoniu la nivel de 30 000 t/an a început să fie livrat ca îngrăşămînt. În acelaşi an s-a extins şi capacitatea de producţie a instalaţiilor de amoniac la 450 t/zi. În paralel cu aceasta s-a pus în funcţiune în anul 1967 o instalaţie de uree de 300 t/zi. Cea mai mare platformă de azot s-a construit la Tisapalkonya care în anul 1965 dispunea de o capacitate totală de îngrăşăminte de 83 200 t N pe an. În afară de amoniac pe această platformă se produce acid azotic, azotat de calciu şi amoniu, precum şi uree. În anul 1968 capacitatea de producţie a instalaţiilor de amoniac a fost sporită la 560 t/zi; acest combinat devenind cea mai mare platformă producătoare de îngrăşăminte azotoase din R. P. Ungară.

Cu toate aceste dezvoltări, industria de îngrăşăminte cu azot a R. P. Ungare nu a putut acoperi necesarul intern. Importurile de îngrăşăminte exprimate în mii tone azot în perioada 1960–1968 sînt indicate în tabela de mai jos.

	1960/61	1963/64	1964/65	1967/68
Sulfat de amoniu	—	4,3	2,2	0,8
Azotat de calciu şi amoniu	16,3	41,9	41,5	46,4
Azotat de amoniu	—	35,0	25,6	1,9
Uree	0,2	5,0	13,5	—
Îngrăşăminte complexe	—	—	—	1,0
Total	16,5	86,2	82,8	50,1

Din examinarea acestui tabel rezultă în mod evident o scădere a importurilor de îngrăşăminte cu azot, în ultimii ani, ca urmare a creşterii producţiei proprii de la 57 000 t/an azot în anul 1960 la 252 800 t/an azot în anul 1968.

În deceniul care urmează, industria de îngrăşăminte a R. P. Ungare urmează să se dezvolte pe linia fabricării de îngrăşăminte complexe. În acest sens se va pune în funcţiune o instalaţie de îngrăşăminte complexe de tip 20–20–0 de 100 000 t/an şi se construieşte o instalaţie de 1000 t/zi amoniac cu punerea în funcţiune în anul 1973. În acelaşi an urmează a se pune în funcţiune şi o instalaţie de acid azotic de 430 000 t/an (100% acid).

Pe un alt amplasament, şi anume la Perencarton se construieşte un complex de îngrăşăminte NP şi NPK cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an, a cărui punere în funcţiune este prevăzută pentru anul 1971. Prin aceste măsuri, la sfîrşitul viitorului plan cincinal (1971–1975) volumul producţiei de îngrăşăminte complexe va atinge 150 000 t/an azot, care, împreună cu îngrăşămintele azotoase realizate în instalaţiile existente, precum şi cu ureea, vor spori contribuţia industriei chimice din R. P. Ungară la acoperirea necesarului intern.

În paralel cu dezvoltarea producţiei, în R. P. Ungară se desfăşoară o susţinută activitate de cercetare în domeniul îngrăşămintelor cu azot. Dintre realizările mai interesante este de semnalat un nou îngrăşămînt denumit Caluree pentru care Institutul de Cercetări pentru industria chimică de la Veszprem a elaborat un proces tehnologic. Calureea este un amestec de uree şi azotat de calciu, care prezintă avantajul de a neutraliza aciditatea din solurile foarte acide, şi care se depozitează şi se manipulează în condiţii foarte bune.

*** Nitrogen, ian. febr. 1970 p. 24 şi 34.

Industria chimică din R. P. Bulgaria a cunoscut în acest deceniu o dezvoltare rapidă prin construirea unor noi uzini şi prin extinderea capacităţilor de producţie a instalaţiilor existente. Astfel, în apropiere de Stara Zagora a fost construită o uzină pentru fabricarea îngrăşămintelor azotoase, care produce azotat de amoniu, uree şi sulf, iar la Russe s-a construit o uzină pentru prelucrarea materialelor plastice.

Cel mai important loc în producţia industriei chimice bulgare îl ocupă Combinatul petrochimic de la Burgas. Alături de acesta din punct de vedere al ponderii producţiei se situează şi Combinatul de îngrăşăminte azotoase de la Vraţa care a permis Bulgariei să devină unul din principalii producători de uree din Europa.

În domeniul fabricării fibrelor sintetice sînt de menţionat uzina de la Yambol pentru fibre poliesterice, instalaţia de caprolactamă de la Stara Zagora şi uzina de fibre poliacrilonitrilice de la Burgas. La Vidin se construieşte o uzină de fibre poliamidice şi de anvelope iar la Svihtov o uzină de fibre de vîscoză. În anii care urmează, la Burgas, se va construi o uzină de cauciuc sintetic, iar la Povelianovo, lîngă Varna, un combinat pentru producerea de superfosfat triplu şi de îngrăşăminte complexe.

Volumul producţiei industriei chimice bulgare, la nivelul anului 1975 se apreciază că va fi dublu în raport cu cel al anului 1970 şi de şapte ori mai mare decît în anul 1965.

R. P. Bulgaria exportă un mare număr de produse chimice din care se menţionează: azotatul de amoniu, ureea, azotatul de sodiu, carbidul, nitritul de sodiu, acidul sulfuric, bicarbonatul de sodiu, litarga, miniu de plumb, carbonatul de calciu, coloranţi organici, fenol, acetonă, monoetilenglicol, benzen, toluen etc. În anul 1960 R. P. Bulgaria a exportat 34 de produse chimice în 32 de ţări, iar în anul 1969 a exportat peste 140 de produse în 44 de ţări.

Printre ţările importatoare de produse chimice bulgare figurează Uniunea Sovietică, R. D. Germană, Iugoslavia, Polonia, Austria, Belgia, R. F. a Germaniei, Grecia, Italia, Siria, Elveţia, Iran, India, Anglia, Republica Arabă Unită, Japonia, Turcia şi altele.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice bulgare a permis ca, în anul 1969 R. P. Bulgaria să exporte o serie de produse care încă în anul 1960 erau importate. Printre acestea figurează polietilena de joasă presiune, fibre sintetice, fenol şi altele.

Dinamica exportului de produse chimice bulgare este în continuă creştere. În comparaţie cu volumul exportului de produse chimice din anul 1966, în anul 1970 acesta este prevăzut să crească cu 20%.

Reactoarele nucleare au devenit în ultimii ani o sursă ieftină de energie electrică şi calorică deosebit de interesantă pentru industria amoniacului. În acest sens, studiile privind realizarea unor mari complexe integrate, care să cuprindă instalaţii de amoniac şi instalaţii de desalinare alimentate cu energia furnizată de reactoarele nucleare, au început să fie concretizate, în sensul că în prezent la Fort St. Vrain în S.U.A., se află în curs de construcţie o centrală atomică cu o putere de 840 MW, integrată cu o instalaţie de amoniac de 1 360 t/zi şi cu o instalaţie de desalinare cu o capacitate de producţie de 670 000 m^3/zi. Reactorul folosit este de tipul celor răcite cu gaze, în cazul de faţă ca agent de preluare a căldurii în reactor fiind utilizat heliul, care rezultă la temperatura de circa 700°C şi la presiunea de 50 at. Acesta poate genera un abur de circa 170 at. În mod practic, curentul de heliu este folosit direct ca sursă de energie în reformarea cu vapori a gazelor naturale sau a benzinei şi apoi în continuare pentru a genera aburul necesar procesului de reformare, acţionării turbinelor ce antrenează compresoarele din instalaţii, agregatele din instalaţia de desalinare.

Această metodă de valorificare a energiei termice dezvoltată în reactorul atomic permite o flexibilitate foarte mare în exploatarea instalaţiilor de amoniac şi prezintă în plus avantajul că, pentru obţinerea amoniacului, singura materie primă necesară alimentării instalaţiilor o constituie numai hidrocarburile, cantitatea necesară fiind practic redusă la o treime din ceea ce se consumă în instalaţiile convenţionale de aceeaşi capacitate. Din acest punct de vedere, integrarea fabricaţiei amoniacului cu un reactor nuclear răcit cu gaze prezintă un interes deosebit pentru ţările care vor să-şi dezvolte agricultura şi nu dispun de o bază proprie de hidrocarburi.

Se precizează faptul că această integrare necesită realizarea unor utilaje speciale, precum şi unele modificări ale parametrilor funcţionali ai instalaţiei de amoniac. Astfel, procesul de reformare a metanului decurge la temperaturi ceva mai coborîet decît în instalaţiile convenţionale şi la presiunea de 7 at. Sistemul energetic este astfel conceput, încît pentru încălzirea amestecului de gaze necesare reformării, se preia circa 14% din căldura degajată de reactorul nuclear, iar pentru obţinerea aburului de înaltă presiune necesar acţionării compresoarelor se preia încă 6% din energia calorică degajată de reactor. Restul energiei calorice degajate este utilizat parţial pentru funcţionarea instalaţiei de desalinare şi parţial pentru producerea de energie electrică.

Gazele rezultate din reformerul primar sînt trecute în instalaţia de amoniac, care cuprinde toate secţiile din instalaţiile convenţionale.

Costurile de investiţii printre cele trei instalaţii integrate sînt următoarele:

— instalaţia de amoniac	21,3 mil. dolari
— instalaţia de desalinare a apei	97,8 mil. dolari
— centrala atomoelectrică	45,2 mil. dolari

Cheltuielile anuale de industrializare pentru instalaţia de amoniac sînt estimate la 5,24 mil. dolari, iar costul tonei de amoniac, realizată în aceste condiţii, este estimat la 20,5 dolari. Costul energiei electrice utilizată este calculat la 0,0045 dolari/kW h, iar costul gazelor naturale folosite ca materie primă este estimat la 0,15 dolari pe 10^3 BTU. Din analiza economică efectuată, care a permis luarea deciziei de a se realiza complexul integrat descris, rezultă că folosirea energiei nucleare apare avantajoasă în dezvoltarea producţiei de amoniac, permiţînd, aşa cum s-a arătat, şi o reducere a consumului de hidrocarburi.

În industria amoniacului mai sînt de semnalat unele aspecte legate de tendinţa de creştere a capacităţilor de producţie a liniilor tehnologice. O dată cu realizarea unor linii de amoniac de 1 500 t/zi şi cu proiectarea unor linii cu o capacitate de producţie de 2 000 t/zi, alegerea celei mai indicate presiuni pentru sinteză a devenit din nou una din cele mai importante probleme.

O serie de factori, ca, de exemplu, limitarea presiunii, condiţionată de utilizarea compresoarelor centrifugale, care acum patru-cinci ani era o premisă de bază, în prezent nu este valabilă, întrucît compresoarele ce se construiesc pentru instalaţiile de 1 500 t/zi pot comprima gazul de sinteză la presiuni mult mai mari decît cele ce s-au construit în urmă cu numai cîţiva ani pentru instalaţiile de amoniac de 600 şi de 1 000 t/zi.

Pe de altă parte, constructorii de utilaje specializaţi în realizarea corpurilor de presiune înaltă au căpătat experienţă şi au pus la punct tehnologii care permit realizarea unor astfel de corpuri de dimensiuni mai mari şi pentru presiuni mai mari, situaţie în care trecerea la o presiune mai mare de lucru în sinteza amoniacului în instalaţii de 1 500 t/zi nu a devenit numai posibilă, ci şi interesantă din punct de vedere economic.

La alegerea utilajelor şi la întocmirea schemei tehnologice pentru instalaţiile de 1 500 t/zi se are în vedere necesarul de energie pentru gazul de sinteză şi pentru comprimarea, turaţia compresorului, precum şi a altor elemente legate de îmbunătăţirea bilanţului energetic al instalaţiei.

În ceea ce priveşte influenţa presiunii de lucru folosită asupra investiţiilor, în tabela de mai jos se indică, în dolari, costul unei instalaţii de 1 500 t/zi în cazul utilizării unei presiuni de 300 at şi în cazul unei presiuni de 400 at. Valorile indicate se referă numai la costul utilajelor de bază şi la valoarea surplusului de catalizator necesară în cazul utilizării unei presiuni de lucru mai reduse.

	Instalaţia la 300 at	Instalaţia la 400 at
Preîncălzitoare iniţiale, convectoare, coloane	1 833 000	1 661 000
Schimbătoare de căldură folosite la răcire	137 000	130 000
Compresoare, echipamentul interfazic şi echipamentul auxiliar	1 363 000	1 405 000
Costul catalizatorului (numai diferenţă)	85 000	
Total	3 418 000	3 196 000

Din examinarea acestei tabele, rezultă că numai la echipamentul principal prin folosirea unei presiuni mai ridicate se realizează o economie de 222 000 dolari.

În ceea ce priveşte bilanţul energetic şi costul exploatării, aceşti factori nu depind numai de presiunea de lucru aleasă, ci şi de concepţia alcătuirii schemei tehnologice şi a modului de realizare a utilajelor.

Instalaţii de acest ordin de mărime se construiesc, în prezent, în mai multe ţări. Astfel, în Uniunea Sovietică, la Cerksi, în perioada 1970—1973, se construieşte o instalaţie de amoniac de 1 200 t/zi, pe baza unei furnituri complexe asigurată de firma Ensa din Franţa, folosind procedeul pus la punct de Foster Wheelei.

La Nevinomisk se construieşte, în colaborare cu o firmă japoneză, o instalaţie de amoniac de 1 400 t/zi, folosind procedeul Kellogg, iar la Komsomolsk, pe Amur, în estul Siberiei, tot cu concursul unei firme japoneze, se construieşte cea de-a treia instalaţie de amoniac de mare capacitate (1 500 t/zi), în aceeaşi perioadă.

În afară de aceasta, se mai construiesc în paralel şi instalaţii de capacităţi mai mici, respectiv de 250 000 t/an. La Kuibîşev, firma Didier-Werke construieşte o instalaţie de amoniac integrată într-o instalaţie de îngrăşăminte complexe, de 450 000 t/an, folosind procedeul Stamicarbon, iar la Voskresensk, societatea franceză Speichim realizează o instalaţie de îngrăşăminte complexe, de o capacitate şi mai mare, folosind procedeul Péchiney-Saint Gobain.

În Anglia, construcţia unor instalaţii de amoniac de mare capacitate a început acum patru ani prin construirea de către I.C.I. la Billinghaus, a trei linii de amoniac a cîte 900 t/zi fiecare. La prima linie, o explozie ce a avut loc în luna decembrie 1966 a decalat reluarea probelor tehnologice abia în februarie 1967. Cea de-a doua linie a intrat în probe în aprilie 1967 şi cea de-a treia în lunile următoare. Toate cele trei linii au fost proiectate de Kellogg. Datorită unor defecţiuni importante provocate de proiectarea şi execuţia necorespunzătoare a unor utilaje de către subfurnizori, aducerea celor trei linii la funcţionarea în condiţiile atingerii parametrilor proiectaţi a durat trei ani de zile. Cu toate aceste întîrzieri, complexul de la Billingham a devenit unul din cele mai mari complexe de producţie a amoniacului din lume. Cu acest prilej au fost scoase din producţie cîteva unităţi de amoniac de capacităţi mici, care nu mai erau competitive. Astfel, instalaţiile de la Billingham, numărul 1 şi 4 au fost dezafectate complet, iar instalaţiile nr. 2 şi 3 au fost trecute pe producţia de hidrogen şi metanol.

Un alt complex ce deţine o linie de amoniac de 1 500 t/zi s-a construit recent în peninsula Kenai din Alaska, cu capital nord-american şi japonez. Acest complex conţine şi o instalaţie de uree de 1 000 t/zi. Investiţiile necesare întregului complex sînt estimate la 50 mil. dolari. Instalaţia de amoniac este construită după procedeul Chemico.

În afara unor măsuri speciale legate de seismicitate şi de dimensionarea instalaţiei la vînturile puternice din regiunea respectivă,

mai sînt de menţionat următoarele aspecte legate de realizarea acestei instalaţii:

— majoritatea utilajelor au fost executate din oţeluri rezistente la temperaturi joase;

— toate rezervoarele folosite la depozitarea lichidelor au fost izolate, iar conductele de apă îngropate la o adîncime de peste 3 m;

— acţionarea celor patru compresoare centrifugale pentru gazul de sinteză, aer, amoniac şi bioxid de carbon se realizează cu ajutorul aburului, care este apoi condensat prin răcire cu aer;

— în ceea ce priveşte utilajele, acestea sînt în majoritate înglobate în clădiri, în care, pentru a se reduce la minimum pierderile de căldură ce pot interveni la intrarea şi ieşirea personalului de deservire, sînt prevăzute spaţii intermediare de acces în clădire. Soluţia izolării întregii instalaţii prin încorporarea ei în construcţii izolate s-a dovedit a fi mai economică decît izolarea fiecărui utilaj individual în parte.

★ ★ ★

În Belgia la Wiesbaden este în construcţie o uzină pentru semiconductori ce se realizează cu asistenţa tehnică a unei firme specializate din SUA. Aceasta va costa 6 mil. dolari şi va începe să producă la sfîrşitul anului 1970.

★

În Jugoslavia la Titov Veles — Macedonia este în curs de realizare cu ajutorul societăţii belgiene Mechim o instalaţie pentru rafinarea zincului. Aceasta va avea o capacitate anuală de 40 000 t şi va lucra după procedeul Overpelt.

★

În cadrul rafinăriei Esso din Cologne — Republica Federală a Germaniei este în construcţie o uzină pentru fabricarea produselor auxiliare (aditivi) necesare îmbunătăţirii punctului de congelare a produselor petroliere. Aceste substanţe se fabrică deja în Statele Unite şi Canada de aceeaşi firmă şi sînt comercializate sub denumirea de Paradyn 20 şi Eca 4-284. Noua unitate va avea o capacitate care va satisface necesarul ţărilor capitaliste din Europa. Amplasarea la Cologne a fost aleasă avînd în vedere faptul că Germania Federală este ţara cu cel mai mare consum de combustibil din Europa.

★

În S.U.A. în Statul New York la Croton-on- Hudson se construieşte în cooperare cu firma daneză Novo Industri, un centru de cercetare privind producerea şi experimentarea enzimelor utilizate în industrie, alături de o instalaţie cu producţie curentă. Enzimele de tip proteaze vor fi comercializate sub denumirea de „Alcalase".

★

În Anglia sînt în construcţie avansată două fabrici pentru produse sodice. Prima este situată la Northwitch şi va avea o capacitate anuală de 250 000 t carbonat de sodiu, iar cea de-a doua amplasată la Runcorn va produce 50 000 t hidroxid de sodiu. I.C.I. asigură ingineria şi proiectarea ambelor instalaţii care urmează să producă în cursul anului 1971.

★

În Anglia Societatea Esso a decis închiderea fabricii sale de îngrăşăminte lichide NPK de la Huntingdonshire cu o capacitate zilnică de 1 000 t, dată în funcţiune numai cu un an în urmă.
Insuccesul înregistrat de aceste îngrăşăminte în Anglia în opoziţie cu necesarul din S.U.A., s-a datorat la doi factori. În primul rînd spiritul conservator al fermierilor englezi corelat cu reţinere în ceea ce priveşte investiţiile în mijloacele necesare depozitării şi împrăştierii îngrăşămintelor lichide. În al doilea rînd lipsa de rezerve de materii prime, precum şi nepunerea la punct a părţii comerciale de lansare pe piaţă a noilor îngrăşăminte.
În Franţa şi Belgia, din contră, metoda de fertilizare a solului cu ajutorul îngrăşămintelor lichide NPK, a fost acceptată şi însuşită de consumatori.

★

Ca urmare a necesarului mereu crescînd de materiale pentru ambalaje, grupul Solvay a luat hotărîrea de a mări considerabil capacitatea de producţie a clorurii de viniliden şi a copolimerilor săi, cunoscuţi sub denumirea de „Ixan". Astfel, unitatea sa de la Tavaux — Franţa în decurs de 18 luni va ajunge să producă 12 000 t/an fiind una dintre cele mai mari din Europa.

★

În S.U.A. la Burnside Societatea Du Pont construieşte o mare uzină ce va produce anual circa 68 000 kg acid florhidric anhidru. Uzina va fi gata în anul 1972. Ca materie primă se va folosi florina care necesită o uscare prealabilă. O parte din produsul finit se va vinde ca atare, iar alta se va utiliza la obţinerea Freonului şi Teflonului.

★

În Belgia la Anvers, după 14 luni de la începerea construcţiei, a fost dată în funcţiune o fabrică ce va produce anual 20 000 t oxid de titan, după procedeul cu acid sulfuric pus la punct de Bayer.
Ca urmare a creşterii necesarului de oxid de titan, începînd cu primăvara anului 1970, o altă instalaţie de 20 000 t/an va fi dată în funcţiune la Merdingen, aceasta lucrînd însă după procedeul de clorurare. Producţia Belgiei va atinge astfel la sfîrşitul anului 1970 circa 110 000 t oxid.

★

Pentru evitarea poluării atmosferei cu gazele de la centralele electrice, în S.U.A statul New Mexic, s-a adoptat sistemul Chemico de îndepărtare a acestui inconvenient mult desbătut pe plan naţional şi pentru a cărui rezolvare s-au alocat sume importante.
Trei din cele patru centrale în construcţie vor fi echipate cu spălătoare umede venturi proiectate de Chemico pentru a asigura o eficacitate de minimum 99,2%. Cu mici modificări, aceste spălătoare asigură nu numai reţinerea prafului de cenuşă, dar şi a gazelor emise.
Instalaţia de spălareChemico realizată la cele trei uzine electrice care totalizează 575 megawaţi, este cea mai mare de acest fel din lume pentru centrale electrice industriale.

★

Societatea Prayon, a început construcţia în cadrul combinatului său de la Engis-sur-Meusc Belgia, a unei instalaţii pentru obţinerea acidului superfosforic, o fabrică de polifosfaţi de amoniu şi alta de îngrăşăminte complexe lichide foarte concentrate.
Aceste instalaţii, singurele de acest fel din Europa, vor satisface necesarul Belgiei, cît şi o mare parte din acela al Franţei.
În consecinţă, este în curs de realizare în ambele ţări, un vast program de construire de staţii de depozitare şi distribuţie a acestor îngrăşăminte lichide din care se prevede a se produce peste 60 de sortimente. Schematic staţia de distribuţie este o uzină de îngrăşăminte ternare ce funcţionează la poarta fermierului pentru utilizări proprii şi în momentul cînd acesta o solicită.

★

În cadrul programului de combatere a poluării aerului, în S.U.A. s-a pus la punct o metodă de determinare a elementelor din particulele solide colectate din atmosferă, aplicînd analiza cu neutroni activaţi. Astfel a fost posibilă identificarea a 33 de elemente, cele mai periculoase vieţii fiind arsenul, mercurul, seleniu, stibiu.
Cea mai mare problemă o constituie obţinerea filtrului din fire de polistiren de mare puritate folosit la colectarea probei de praf.
În colaborare cu o firmă din Germania Federală care asigură aceste filtre, s-au construit aparate automate pentru determinări calitative şi cantitative a acestor elemente.

★

În cadrul programului de utilizare a energiei atomice în scopuri paşnice, în Franţa la Tessenheim a început construcţia unei centrale atomo-electrice cu o putere instalată iniţial de 900 Mw fiind cea mai mare de acest fel din ţară. Drept combustibil se va folosi uraniu îmbogăţit.

★

În S.U.A. la Kalama este în construcţie o mare uzină pentru obţinerea benzaldehidei. Aceasta va avea o capacitate anuală de circa 2 000 t şi va lucra după procedeul Dow de recuperare a benzaldehidei rezultată ca produs secundar în procesul de fabricare a fenolului din toluen. Darea în exploatare este prevăzută pentru jumătatea anului 1970.

★

În Turcia la Yarimca sînt în construcţie două instalaţii pentru obţinerea cauciucului sintetic. Prima cu o capacitate de 13 500 t anual va produce *cis*-polibutadienă, iar cea de-a doua de 32 150 t stiren-butadienă. Cele două instalaţii plus cea pentru butadienă vor costa 25 mil. dolari. Ingineria, construcţia şi punerea în funcţiune se face cu asistenţa tehnică a firmei canadiene Petkim.

cea mai puţin corosivă. Prima uzină s-a dat în exploatare în anul 1965 avînd o capacitate de 45 000 t/an, iar cea de-a doua în anul 1968 cu o capacitate de 100 000 t.

★

În S.U.A. a fost dată în producţie o instalaţie pentru obţinerea acidului caproic, construită de Union Carbide. Capacitatea de producţie este de circa 4 500 t anual, preţul de cost al produsului finit fiind 58 cenţi kilogramul.

★

Industria chimică a Iugoslaviei a înregistrat în anul 1969 progrese, care au variat de la un produs la altul.
Cele mai mari creşteri s-au înregistrat la producţia de acid azotic acid sulfuric fibre sintetice şi materiale plastice. Producţia principalelor produse a fost următoarea:

	1968, mii t	1969
Acid sulfuric	588,8	695,7
Acid azotic	340,4	488,4
Fibre sintetice	4,8	8,12
Materiale plastice	70,9	84,7
PVC	17,4	18,7
Polietilenă	18,6	20,7
Polistiren	6,4	6,9
Îngrăşăminte cu azot	256,0	917,0
Sodă calcinată	99,86	108,8

★

Consumul de materiale plastice armate a crescut pe plan mondial cu 10 pînă la 35%, industria maritimă fiind în majoritatea statelor consumatorul principal.
În tabela care urmează se prezintă principalele ţări consumatoare, precum şi creşterea anuală înregistrată.

★

În Ungaria în apropierea Budapestei a început de curînd construcţia unei mari uzine de fibre sintetice poliacrilonitrilice. Aceasta va costa 27 mil. dolari şi va produce anual 4 600 t. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1971.

★

Ţara	Consumul în 1969, mii t	Creşterea anuală, %
Statele Unite	450	mai mult de 25
Germania Federală	70	35
Japonia	57	35
Franţa	50	15—20
Anglia	42	10—12
Canada	23	20
Italia	19	15—20
Suedia	10	20
Olanda	8	15—20
Norvegia	6	20—30

În Olanda Societatea DSM construieşte la Beek o fabrică pentru extracţia butadienei după procedeul japonez „GPB", cea mai mare de acest fel. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1972.
Aceasta este a treia fabrică ce aplică această metodă, preferată pentru că este

În Finlanda la Oulu a fost dată în funcţiune prima fabrică pentru obţinerea cloratului de potasiu utilizînd noul tip de celule de electroliză NC, puse la punct de firma Krebs. Caracteristic acestor celule este circulaţia naturală a electrolitului şi anozii formaţi din titan activat.

Datele obţinute în instalaţia industrială au confirmat şi chiar depăşit pe cele din pilot în ceea ce priveşte randamentul de curent, consumurile de materiale, eficienţa economică. Instalaţia produce la capacitatea proiectată de 10 000 t/an.

★

În Sardinia la Sant Antioco au început investiţiile pentru dublarea producţiei de oxid de magneziu din apă de mare, care pînă în 1971 va ajunge la 120 000 t anual. Investiţiile se apreciază la 6 mil. lire sterline.
Fabrica lucrează după patent Steetley care constă în tratarea apei de mare cu var de puritate ridicată ce se găseşte în localitate, cînd are loc precipitarea hidroxidului de magneziu. După filtrare-spălare, acesta se calcinează la temperatură ridicată pentru obţinerea magneziei refractare.

★

La Friborgtangen în Norvegia este în construcţie o uzină de capacitate 40 000 t/an pentru obţinerea celulozei după metoda cu sulfat. Aceasta va satisface necesarul intern. Darea în producţie este prevăzută pentru anul 1972.

★

În Brazilia la Santana se construieşte cu asistenţa tehnică a unei firme specializate din S.U.A. prima uzină din lume pentru granularea minereurilor de mangan.

★

Departamentul de coloranţi a societăţii ICI va investi 7 mil. lire sterline pentru prima etapă din cadrul programului său de modernizare a fabricii din Huddersfield — Anglia. Se are în vedere creşterea randamentului de fabricaţie şi înlocuirea unor instalaţii depăşite, precum şi construirea unei secţii moderne pentru obţinerea coloranţilor azoici. Construcţia a început în anul 1970 şi urmează a se termina în anul 1971. Aceşti coloranţi intră în compoziţia tuturor claselor de coloranţi folosiţi pentru fibrele naturale şi sintetice, hîrtie, piele.

Pentru controlul fabricaţiei vor fi folosite ordinatoarele electronice.

★

Union Carbide a pus la punct un nou procedeu pentru separarea butadienei conţinută în gazele rezultate la cracarea produselor petroliere, utilizînd ca solvent selectiv dimetilacetamida. Separarea sa de etilenă şi propilenă prin simplă distilare este practic imposibilă. Conţinutul de 15 kg butadienă pentru 100 kg etilenă nu este de neglijat. Noua metodă este mult mai economică decît cea obişnuită de distilare extractivă în prezenţa acetonitrilului, a acetatului de cupru amoniacal şi a furfurolului.
Experienţele industriale s-au efectuat în uzina de la Porto-Rico cu o producţie de 80 000 t etilenă. Puritatea butadienei a fost de 99%. Sînt în curs investiţii pentru a se extrage butadiena după această metodă, din întreaga producţie de 550 000 t/an etilenă, rezultînd astfel 82 000 t.

★

Dezvoltarea fabricării şi utilizării în ultimii zece ani a oţelurilor inoxidabile speciale şi a aliajelor neferoase cu conţinut mai mic sau mai mare de nichel, a dus la lipsa din ce în ce mai mare a acestui metal de pe piaţă. Balanţa între producţie şi consum a fost dezechilibrată ca urmare a grevei din iulie 1969 de la două mari companii canadiene producătoare. Această lipsă de nichel a dus la creşterea preţului pe piaţa liberă de la 968 lire t. — cel oficial — la 1550 lire t. Producţia va rămîne în continuare nesatisfăcătoare dacă nu se vor da în exploatare noi mine şi nu se vor construi noi unităţi.

★

Uniunea Sovietică va livra gaze naturale Japoniei şi Republicii Federale a Germaniei.
Astfel, este prevăzută construirea unei conducte cu o lungime de 1 400 km care va lega localitatea Okha cu insula japoneză Hokkaido. Preţul de cost va fi de 0,736 cenţi m^3 foh, ceea ce revine la locul de folosire la 1,4 cenţi.
O altă conductă ce urmează a se monta, va permite livrarea gazului metan în Bavaria.

◇ ◇ ◇

DOCUMENTARE • DOCUMENTARE • DOCUMENTARE

CHIMIE, FIZICĂ. CINETICĂ, CATALIZĂ

Despre activarea moleculelor pe suprafaţa unor semiconductoare oxidice. A fost stabilit un model care permite descrierea unor reacţii catalitice heterogene simple, pe baza considerentelor că există ciocniri neelastice acţionate între purtătorii de sarcini cvasiliberi ale solidului şi moleculele de gaz adsorbite. Acest model permite descrierea pe cale matematică a creşterii energiei de activare catalitică a reacţiei la mărirea diferenţei de energie între donorul şi acceptorul de energie.
Se dau exemple de reacţii de descompunere simple pe care a fost verificată valabilitatea modelului propus.

Scheve, J., Schulz, I. W. şi Schulz, W. D., Z. Anorg. Allg. Chem., **373**, nr. 2, mart. 1970, p. 189–197.

Studiul descompunerii termice a hidroboraţilor de potasiu şi de litiu. Stabilitatea termică a hidroboraţilor metalelor alcaline şi a condiţiilor în care aceştia pun în libertate hidrogen prezintă un deosebit interes teoretic şi practic în legătură cu utilizarea acestor compuşi drept reducători în reacţiile de sinteză. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea vitezei de descompunere termică a hidroboraţilor de potasiu şi de litiu, procese care au loc, corespunzător, la temperaturi de 557–600°C şi 360–400°C. Energia aparentă de activare a procesului de descompunere termică, în intervalele de temperaturi arătate, este de 73,6 kcal/mol pentru hidroboratul de potasiu şi de 28 kcal/mol pentru hidroboratul de litiu.

Zapolski, S. V., Tolmaceva, L. N. şi Mihaeeva, V. I., J. Neorg. Him., **15**, nr. 2, febr. 1970, p. 413–416.

Efectele solventului asupra volumului unei stări de tranziţie. Măsurători de volume parţial molale ale unor reactanţi în soluţie pot veni în ajutorul studiilor de cinetică la înaltă presiune efectuate pentru cercetarea naturii stării de tranziţie a unei reacţii chimice în soluţie. În lucrare au fost determinate volumele parţial molale în soluţie, a stării de tranziţie, a reacţiei (Menşutkin) între piridină şi iodură de metil. Experimentările au fost efectuate în şase solvenţi diferiţi (tetraclorură de carbon, benzen, acetonă, clorbenzen, metanol, nitrobenzen) la 50°C şi 1 atm. Rezultatele determinărilor volumelor parţial molale ale ambilor reactanţi, împreună cu datele cineticii la înaltă presiune existente, permit stabilirea volumelor complexului. Ele sînt folositoare la interpretarea structurii stării de tranziţie şi a interacţiunilor intermoleculare în soluţie.

Mc. Cabe, J. R., Grieger, R. A. şi Eckert, C. A., Ing. Eng. Chem., Fundamentals, **9**, nr. 1, febr. 1970, p. 156–160.

Solubilitatea gazelor în ghiaţă. Pe baza ecuaţiei:

$$\frac{\Delta T}{N''_2} = \left(1 - \frac{N'_2}{N''_2}\right)\frac{RT}{L}$$

în care L este diferenţa entalpiilor gheţei şi apei la presiunea şi temperatura de congelare, N'_2 şi N''_2 — concentraţiile gazului dizolvat în ghiaţă, respectiv în apă, iar ΔT—diferenţa punctelor de congelare a apei pure faţă de cea a soluţiei de gaz în apă, şi măsurînd această diferenţă, se determină solubilitatea şi formarea soluţiilor solide de He, H şi Ne în ghiaţă. Se dau coeficienţii de repartiţie a gazului între apă şi ghiaţă, precum şi raportul volatilităţilor f_2 la fracţia molară. Mărimea f_2/N'_2 nu depinde de concentraţie şi este puţin influenţată de presiune, în timp ce raportul N'_2/N''_2 este influenţat. Gazele enumerate au aproximativ aceeaşi solubilitate (la 400–800 at); în limita preciziei metodei, O_2, N_2 şi Ar nu sînt solubile în ghiaţă.

Namiot, Al., Gorodeţkaia, I.E., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him., **190**, nr. 3, feb. 1970, p. 604–606.

Cercetarea cineticii de dizolvare a unor metale în nitroză. În legătură cu propunerea de a se aplica o nouă tehnologie de valorificare a unor metale neferoase, bazată pe leşierea acestora cu nitroză (acid nitrozilsulfuric) s-au efectuat cercetări privind cinetica solubilizării cuprului, argintului şi paladiului în soluţii de acid nitrozilsulfuric. S-a constatat că variaţia vitezei de dizolvare a argintului şi paladiului în funcţie de concentraţia nitrozei are loc conform unei ecuaţii de ordinul unu, în timp ce dizolvarea cuprului decurge conform unor scheme mai complexe. S-au dedus formulele pentru calcularea vitezei de dizolvare pentru Cu, Ag şi Pd în soluţii de nitroză. Solubilizarea cuprului în nitroză are loc în domeniul de difuziune, iar cea a paladiului şi argintului — la limita dintre domeniile de difuziune şi cel cinetic.

Rtveladze, V. V., Bondin, S. M. şi Krestovnikov, A. N., Izv., Vissih Ucebnih Zavadenii, Ţvetnaia Metallurghia, nr. 1, 1970, p. 35–38.

Modelul cinetic al dehidrogenării oxidative catalitice a *n*-butenelor la butadienă. Se analizează cinetica reacţiei de dehidrogenare oxidativă a *n*-butenelor la butadienă pe un catalizator de bismut — molibden, pe suport. Se arată posibilitatea folosirii modelului cinetic al reacţiei 1-butenei pe catalizator de oxid Bi-Mo (raport Bi : Mo = 1) fără suport, pentru condiţii în care materia primă este un amestec de butene şi catalizatorul oxidic pe suport. Se propune o metodă eficientă pentru calcularea constantelor ecuaţiilor cinetice pentru reacţii catalitice complexe; datele calculate sînt comparate cu cele experimentale obţinute în intervalul 425–470°C. Metoda foloseşte algoritmul minimului funcţiei de mai multe variabile, cu „gropi" de potenţial.

Bakşi, I. N., Snagovski, I. S., Gurianova, R. N., Gelbstein, A. I., Ostrovski, G. M., Malkin, I. I. şi Proţenko, L. A., Neftehimiia, **10**, nr. 1, ian-febr. 1970, p. 7–15.

Probleme şi rezultate ale dehidrociclizării catalitice a *n*-hexanului pe catalizatori de oxid de aluminiu — oxid de crom cu promotori. Se studiază dehidrociclizarea *n*-hexanului pe catalizator 88% oxid de aluminiu — 10% oxid de crom, cu 2% promotori (Li_2O, GeO_2, K_2O) în strat fix, la 550–570°C şi încărcări 0,5–0,9 g/g h. Se obţin gaze cu peste 90% hidrogen şi un catalizat lichid, reprezentînd 85–88% şi conţinînd 88,5–98,5% benzen. Productivitatea catalizatorilor atinge 0,620 kg benzen/kg cat. h.
Se stabilesc corelaţii între activitatea catalitică şi aciditatea catalizatorului. Prezenţa izohexanilor şi a metilciclopentanului are un efect negativ asupra formării benzenului. Pentru un catalizator optim, se stabileşte influenţa modului de conducere a reacţiei, a perioadei de formare, a condiţiilor de regenerare şi a ciclului reacţiei-regenerare. Se stabilesc, de asemenea, condiţiile de aplicare tehnică a procesului descris.

Nowak, S. şi Vieweg, G. H., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 2, febr. 1970, p. 94–100.

Dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă pe catalizator de cupru de schelet. Pe catalizatori de Cu — Raney, cu 34–71% Cu în aliajul iniţial şi 93–88% în catalizator, se dehidrogenează, la 190–250°C, etanol, cu formare de acetaldehidă, alături de acetat de etil şi acid acetic. În funcţie de condiţiile de preparare a catalizatorului şi de compoziţia sa, se determină viteza de reacţie globală. Cel mai activ este catalizatorul obţinut din aliaj răcit brusc, cu 56,5% Cu şi atacat cu soluţie NaOH 10% la 15°C iniţial şi 80°C final. În paralel se studiază cinetica reacţiei pe un catalizator industrial (cupru pe diatomită). Prezenţa de acetat de etil în alimentare reduce sensibil conversia etanolului.
Se dau date privind funcţionarea catalizatorului de tip Raney pe 2 000 h, la 200–300°C, cu productivitate (pe circa 700 h) de 0,8 kg/l h.

Iukelson, I. I., Terehin, R. M. şi Kvaşnina, S. P., Him. Promişl., nr. 2, febr. 1970, p. 83–87.

Conductibilitatea electrică a catalizatorilor complecşi Ziegler şi activitatea catalitică în reacţiile olefinelor. Se studiază sistemele catalitice: sescviclorură de etilaluminiu — di-*terţ*-butilbenzoat de nichel şi sescviclorură de etilaluminiu — clorură de nichel în clor-benzen, respectiv *terţ*-butilbenzen.

Primul sistem, la raporturi Al/Ni > 5, prezintă activitate catalitică la izomerizarea 2-metil-1-pentenei, variind în acelaşi sens cu electroconductibilitatea la diferite concentraţii de nichel. Un paralelism asemănător se observă între concentraţia nichelului, electroconductibilitate şi activitate catalitică pentru al doilea sistem în cazul dimerizării propenei. Tratarea cu hidrogen ridică atît activitatea catalitică, cît şi electroconductibilitatea. Efectele termice şi altele care modifică microstructura catalizatorului pot anula corelaţia stabilită.

Obeşalova, N. V., Smirnova, G. A., Feldblium, V. S. şi Turian, I. I., J. Obsc. Him., **40**, nr. 2, febr. 1970, p. 270–275.

Activitatea catalitică a ftalocianinelor în reacţia de oxidare a hidrogenului sulfurat în soluţii apoase. Pe exemplul soluţiilor de hidrogen sulfurat în apă la 25°C se compară activitatea catalitică a sărurilor metalice (sulfaţi de Fe, Cu, Co, Ni, VO, Zn) cu cea a tetrasulfoftalocianinelor acelorași ioni metalici.
Concentraţiile de catalizatori sînt de $0{,}5-50\cdot10^{-4}$ în cazul sulfaţilor metalici şi de $0{,}0015-5.10^{-4}$ mol/l, în cazul ftalocianinelor. La *p*H = 7,9, activitatea catalitică a sulfaţilor, exprimată ca mol. O_2/mol.cat. min, variază între 0,00 ($ZnSO_4$) la 30,6 ($NiSO_4$), iar cea a ftalocianinelor între 0,30 [$ZnPc(NaSO_3)_4$] şi 5 600 [$CoPc(NaSO_3)_4$], Pc fiind radicalul ftalocianinic. Se discută particularităţile şi mecanismul oxidării la diferite *p*H-uri (8, 10, 11, 3), precum şi formarea de diferiţi produşi de oxidare.

Kundo, N. N. şi Keier, N. P., Kinetika i Kataliz, **11**, nr. 1, ian.-febr. 1970, p. 91–99.

Activitatea catalitică a fosfaţilor unor metale. S-au cercetat proprietăţile catalitice ale fosfaţilor de fier, nichel, cupru, cobalt şi argint în reacţiile de dehidrogenare şi aromatizare a *n*-heptanului în fază gazoasă, la temperaturi de 430–570°C. Cercetările s-au efectuat într-o aparatură de cuarţ, în curent continuu de gaze de reacţie şi cu strat fix de catalizator. Structura catalizatorilor sintetizaţi s-a stabilit pe cale cromatografică. Activitatea catalitică maximă drept catalizatori de dehidrogenare, o prezintă fosfaţii de nichel, de compoziţia $Ni_3(PO_4)_2$ şi $Ni_3(PO_4)_2 + 5\%\ H_3PO_4$, care asigură obţinerea unor randamente de reacţie apropiate de ale catalizatorilor industriali uzuali.

Malinowski, S., Malinowski, M. şi Krzywicki A., Przemysl. Chem., **49**, nr. 2, febr. 1970, p. 74–76.

Studiul catalizatorilor de polimerizare folosiţi la purificarea avansată a amestecurilor de hidrocarburi de impurităţi acetilenice. Se descriu cercetări pentru alegerea catalizatorului optim al purificării avansate a amestecurilor de hidrocarburi şi derivaţi olefinici de impurităţile acetilenice. Pe oxid de cupru depus pe carborundum cu 8–10% Cu, la 250°C, şi la viteze volumare de 1100 h^{-1}, conţinutul de acetilenă în clorură de vinil este redus de la 4,6% vol., la sub $1\cdot10^{-4}$% vol. Cu catalizator de tip cupru Raney (4 m^2/g) se pot purifica etilena şi clorura de vinil într-un interval larg de viteze volumare şi concentraţii de acetilenă.
Rezultatele cele mai bune se obţin cu spinel de Cu – Al, cu 25% greut. cupru; conţinutul în acetilene (în azot, etilenă, clorură de vinil, butadienă, izopren) este redus sub $1\cdot10^{-4}$% vol., la viteze volumare de 500–2 500 h^{-1} şi valori iniţiale de 0,0034–2,456% vol.
Se descrie regimul de funcţionare şi regenerare a catalizatorului.

Cerniuk, G. P., Agroskin, I. I., şi Flid, R. M., Neftehimiia **10**, nr. 1, ian-febr. 1970, p. 96–102.

Contribuţia metodelor ingineriei reacţiilor chimice la concepţia măsurărilor cinetice în cataliză heterogenă. I. Cinetica aparentă a reacţiilor chimice în medii de catalizatori poroşi. După o prezentare a generalităţilor referitoare la cuplajul cineticii chimice şi cineticii fizice în cataliza heterogenă, se discută probleme de microcinetică, respectiv cinetica aparentă a reacţiilor chimice într-o granulă de catalizator poros, atît în cazul unei singure reacţii (în sistem de reacţie izotermă şi neizotermă), cum şi în cazul mai multor reacţii simultane. Se arată cît de mult cuplajul actului chimic cu transferul concomitent de materie şi căldură condiţionează viteza de reacţie aparentă într-o granulă de catalizator poros. De asemenea sînt examinate influenţele asupra activităţii aparente şi selectivităţii aparente ale catalizatorului.
În final, cu privire la cinetica aparentă a reacţiilor chimice într-un strat de granule de catalizator poros, se examinează relaţia dintre viteza aparentă a proceselor catalitice şi mărimile măsurabile în reactor (problemă de monocinetică).

L'Homme, G. A., Ind. Chim. Belge, **35**, nr. 3, mart. 1970, p. 179–196.

Descopunerea ditionitului în apă. I. Cinetica descompunerii ditionitului de sodiu în apă. Ditionitul de sodiu este nestabil în soluţie apoasă. Asupra cineticii şi mecanismului acestei descompuneri părerile sînt contradictorii. În lucrare a fost stabilită o ecuaţie de viteză pentru descompunerea ditionitului în apă la 23°C şi un domeniu de *p*H de 3,5–50, de forma:

$$\frac{-dC}{dt} = K_1\ [H^+]\ C + k_2\ [H^+]\ C(C_0 - C)$$

unde:

$k_1 = 1{,}67\cdot10^{-1}\cdot1\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ şi $k_2 = 5{,}83\cdot10^3\cdot1^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$

(la 23°C), iar C_0 şi C concentraţia iniţială şi la timpul t, a ditionitului. Forma integrată a ecuaţiei de viteză a fost folosită pentru trasarea curbelor de descompunere, care sînt în bună concordanţă cu datele experimentale.

Lem, W. J. şi Wayman, M., Can J. Chem., **48**, nr. 5, mart. 1970, p. 776–781.

Descompunerea termică a *terţ*-butil-izopropil-eterului. Esterul *terţ*-butil-izopropilic se descompune în domeniul de temperatură 409–475°C prin două reacţii: una ducînd la izobutenă şi izopropanol (randament 83%), iar cealaltă la propenă şi *terţ*-butanol (randament 17%). Raportul dintre izopropanol format este practic independent de condiţiile de reacţie, variind numai puţin cu temperatura. Descompunerea globală este considerată a fi reprezentată prin două descompuneri de ordinul întîi, simultane:

$$Bu^t\ O\ Pr^i \rightarrow Me_2C = CH + Pr^iOH$$
$$Bu^t\ O\ Pr^i \rightarrow Me\ C = CH + Bu^t\ OH.$$

Variaţia fiecărei constante de viteză cu temperatura este descrisă de ecuaţii ale lui Arhenius.
Este discutat mecanismul reacţiilor.

Daly, N. J. şi Ziolkowski, F. Y., Austr. J. Chem. **23**, nr. 3, mart. 1970, p. 541–545.

INGINERIE CHIMICĂ

Calculul transferului de căldură în autoclave balansoare şi efectul frecvenţei balansărilor asupra mişcării fluidului din autoclavă. Valoarea maximă a coeficientului transferului de căldură α_{max} în autoclavele balansoare, depinde printre altele, de gradul de umplere relativă a autoclavei. Pentru autoclava studiată, în cazul umplerii ei cu apă, pentru un grad de umplere de 35%, a rezultat $\alpha_{max} = 1\ 750\ J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}\ grd^{-1}$, iar pentru un grad de umplere de 75%, $\alpha_{max} = 2\ 300\ J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}\ grd^{-1}$. Relaţiile care exprimă valorile transferului de căldură în autoclave cu agitare mecanică sînt valabile şi pentru autoclave balansoare, în limitele Re de $600-6\cdot10^5$. La valori $Re < 2\cdot10^4$, transferul de căldură este mai bun în cazul autoclavelor balansoare, iar la valori $Re > 2.10^4$ – în cazul celor cu agitare mecanică.

Svanda, J., Chem. Průmysl, **20(45)**, nr. 3, mart. 1970, p. 97–101.

Aparatură pentru desprăfuirea materialelor pulverulente. A fost construită o aparatură pentru desprăfuirea materialelor aflate în stare de pulberi. Aparatura constă dintr-o serie de separatoare pneumatice, formate din conuri perforate, prin care se trece materialul pulverulent, aflat în stare de fluidizare. S-a stabilit experimental că o aparatură prevăzută cu trei talere conice permite scăderea conţinutului de material foarte fin (sub 90 microni) din masa materialului pulverulent, de la 80 pînă la 20%. Datorită simplităţii constructive se preconizează o largă utilizare pentru aparatura propusă.

Donat, E. V., Ponomarev, G. S. Siceva, T. N. Pavlov, A.A. şi Kaleghin, A. D. Izv. Vissih Ucebnih Zavadenii, Him., i, Him. Tehnol., **13**, nr. 1, 1970, p. 122–125.

Standardizarea vaselor de reacție. Se discută standardizarea vaselor de reacție, lucrînd izoterm, în care au loc reacții decurgînd într-un singur sens, de diverse ordine: standardizarea este tratată în raport cu optimizarea proceselor respective. Se stabilesc, pentru așezare în cascadă, condițiile de optimizare (în funcție de ordinea reactoarelor, concentrația de intrare în primul reactor, gradul de transformare în întreaga cascadă etc.). Luînd ca scop cheltuielile de fabricație pe unitatea de produs, se elaborează ecuațiile tehnico-economice corespunzătoare și se aproximează cheltuielile suplimentare specifice la folosirea de reactoare tip. Se deduc ecuațiile dînd secvența dimensiunilor pentru seriile de tipuri.

Kattanek, S. și Laschewski, K., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 2, febr. 1970, p. 71–76.

Mișcarea orizontală a bulelor de gaze în lichide vîscoase. Au fost efectuate măsurări de viteză, a unei bule de gaz în mișcare, într-o conductă orizontală parcursă de un lichid vîscos (ligroină în ulei de vaselină). Au fost variați volumul bulei și viscozitatea lichidului. S-a constatat că viteza bulei este în funcție de parametrii variați. Datele obținute au fost corelate empiric în mod unitar; din evaluarea ordinului de mărime a acestor date experimentale reiese o bună concordanță cu interpretarea teoretică menționată în literatură.

Nicolais, L., Greco, R. și Marrucci, G. Ing. Chim. Ital. **6**, nr. 2, febr. 1970, p. 36–39.

CHIMIE ANORGANICĂ

Mecanismul depunerii pietrei de sulfat de calciu pe suprafețe de transfer de căldură. Au fost efectuate studii în vederea identificării fenomenelor și a formulării unor modele care să descrie cinetica de depunere a pietrei de $CaSO_4$ în timpul curgerii turbulente a unei soluții apoase fierbinți printr-un schimbător de căldură circular. S-a constatat că formarea germenilor de cristalizare (la suprafață) în lungul unui tub încălzit se produce cu o viteză neuniformă, ceea ce duce la formarea unui strat de piatră corespunzător de neuniform. Vitezele de propagare a frontului de germinare și grosimea stratului de piatră cresc cu creșterea temperaturii și descresc cu micșorarea vitezei de curgere, sînt diminuate la o filtrare fină, dar nu sînt influențate de gradul de recirculare. Pe baza mecanismului de formare a pietrei de $CaSO_4$ stabilit se prezintă un model cinetic care poate servi ca bază pentru studii cantitative a cineticii depunerii pietrei de $CaSO_4$ în schimbătoare de căldură.

Hasson, D. și Zahavi, J., Ing. Eng. Chem., Fundamentals, **9**, nr. 1, febr. 1970, p. 1–10.

COROZIUNE

O metodă simplă pentru prepararea acetilacetonaților de zinc, cadmiu, mercur și cobalt. Acetilacetonații de metale, — buni inițiatori de polimerizare, catalizatori de hidrogenare, bactericizi etc., — se preparau prin reacția între acetilacetona și hidroxizi, azotați, cloruri și etoxizi ai metalelor respectivi, în anumite condiții de temperatură, *p*H, reflux etc. Se propune o metodă de preparare a acetilacetonaților unor metale care nu necesită condiții experimentale complicate. Astfel, prin amestecarea ZnO, respectiv CdO, HgO sau Co_3O_4 cu acetilacetonă la temperatura camerei, în prezența unui solvent adecuat, se obțin acetilacetonații metalelor respective, cu randamente satisfăcătoare. După recristalizarea produselor (prin dizolvare în solventul propriu și precipitare într-un nesolvent) au fost efectuate ca determinări: analiza metalului, punctul de topire, spectre în U V, pe baza cărora s-a putut stabili structura moleculară a compușilor respectivi.

Hassanein, M. și Hawaidy, I. F., Z. Anorg. Allg. Chem., **373**, nr. 1, mart. 1970, p. 80–82.

INGRĂȘĂMINTE

Obținerea polifosfaților de amoniu prin descompunerea termică a trihidrofosfatului de uree. Prin descompunerea termică a trihidrofosfatului de uree, efectuată fie în atmosferă ambiantă, fie în atmosferă de amoniac, se obțin polifosfații de amoniu, $(NH_4PO_3)_n$, cu randamente apropiate de cele teoretice. În atmosferă de amoniac, domeniul de stabilitate a polifosfaților de amoniu este mai larg și procesul se poate efectua în condiții mai convenabile din punct de vedere tehnologic. S-a cercetat, de asemenea, descompunerea în vid a trihidrofosfatului de uree, care duce la obținerea directă a polifosfaților, fără formare de produse intermediare. În concluzie, fosfatul de uree poate fi utilizat drept materie primă în tehnologia îngrășămintelor pe bază de polifosfați de amoniu.

Dušek, B., Kutek, F. și Hegner, P., Chem. Průmysl, **20**, **(45)**, nr. 3, mart. 1970, p. 106–108.

Deshidratarea termică a superfosfatului simplu. Au fost stabilite unele particularități ale procesului de deshidratare a superfosfatului simplu și s-a precizat natura transformărilor care intervin în masa superfosfatului în decursul deshidratării. S-au stabilit condițiile de obținere a superfosfatului termic deshidratat, în care conținutul de P_2O_5 total este de 23–24%, iar raportul dintre P_2O_5 hidrosolubil și P_2O_5 total depășește 90%: temperatura de uscare 180–200°C, durata uscării de 0,5 ore.

Scegorov, L. N. și Pecikovski, V. V., Izv. Vîșih Ucebnih Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **13**, nr. 1, 1970, p. 83–85.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Indepărtarea arseniului în timpul procesului de prelucrare termică și îmbogățire în mediu apos a minereurilor din Kerci. O condiție esențială pentru îndepărtarea arseniului din minereurile de fier cercetate constă în efectuarea procesului de reducere termică, concomitent cu tratarea intensă a minereurilor cu gaze reducătoare (13% CO + 87% CO_2) în exces. La temperaturi de 650–700°C randamentul de transformare a arseniului pentavalent (nevolatil) în arsen trivalent (volatil) atinge 70–85%. În decursul procesului de îmbogățire magnetică în mediu apos are loc o solubilizare parțială a compușilor arsenului, care variază considerabil în funcție de tehnologia procesului de reducere.

Tatienko, P. A. și Mamiceva, V. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Metalli, nr. 1, ian.-febr. 1970, p. 12–16.

Extracția elementelor pămînturilor rare cu ajutorul bioxidului de tetraoctilmetilendifosfină. S-a cercetat extracția pămînturilor rare din soluțiile diluate de azotați ale acestora în funcție de: concentrația acidului azotic, a azotatului de amoniu și a elementelor respective în soluție. Drept agent de extracție s-a utilizat un nou compus organofosforic, — bioxidul de tetraoctilmetilendifosfină (BTOMDF)–, dizolvat în petrol, în concentrații de 1,2–6%. Utilizarea BTOMDF drept agent de extracție pentru pămînturi rare duce la atingerea unor randamente de extracție superioare în comparație cu cele obținute cu ajutorul altor compuși organofosforici, BTOMDF putînd fi folosită cu succes pentru extracția lantanidelor din materii prime sărace.

Suvorovskaia, N. A. și Kuznețova, I. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 1, ian.-febr. 1970, p. 88–90.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Purificarea avansată a tetraclorurii de germaniu de fosfor. Tetraclorura de germaniu de înaltă puritate constitue principala materie primă pentru producerea germaniului cu caracteristici de semiconductor. Deoarece pentru realizarea unei purificări avansate o importanță esențială o are purificarea de fosfor, au fost studiate sistemele: $GeCl_4$ – PCl_3; $GeCl_4$ – $POCl_3$ și $GeCl_4$ – PCl_5, trasîndu-se pentru prima dată diagramele de echilibru ale acestor sisteme. S-au calculat coeficienții de repartiție a impurităților cercetate în $GeCl_4$ și a fost elaborată o metodă eficientă de purificare prin cristalizare a $GeCl_4$.

Fedorov, P. I., Molociko, V. A., Kurdiumov, G. M., Galocikina, G. V. și Smirnova, T. I., Izv. Vîșih Ucebnih Zavadenii, Țvetnaia Metallurghia nr. 1, 1970, p. 82–86.

Influența condițiilor de condensare asupra caracteristicilor și a structurii peliculelor subțiri de SiO. S-a studiat influența vitezei de condensare și a grosimii peliculei

dielectrice depuse asupra capacităţii dielectrice, a pierderilor dielectrice şi asupra tensiunii de străpungere a condensatorilor peliculari pe bază de SiO. S-a stabilit că la viteze de condensare prea mici are loc o oxidare parţială a SiO. O mărire excesivă a vitezei de condensare duce la obţinerea unor pelicule neomogene. Pe baza analizelor de microdifracţie s-a dovedit existenţa în peliculele de SiO a unor faze solide cu un grad de dispersie ridicat, formate din siliciu amorf sau cristalin şi SiO_2 amorf.

Palatnik, L. S., Tartakovskaia, I. H. şi Kotelnikova, S. O., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 2, febr. 1970, p. 219–223.

Studiul procesului de topire zonară a galiului cu aplicarea metodelor statisticii matematice. Galiul de înaltă puritate fiind unul dintre materialele importante din tehnica semiconductoarelor, prezintă un deosebit interes aplicarea metodelor matematicii moderne în tehnologia acestui metal. Cercetările efectuate au dus la optimizarea procesului de topire zonară a galiului, utilizîndu-se pentru planificarea experimentărilor metodele statisticii matematice. Au fost construite modelele matematice ale criteriilor de eficienţă, care permit descrierea procesului de topire zonară a galiului din punct de vedere termodinamic, al bilanţului de materiale, tehnologic şi economic.

Ivanova, R. V., Belskaia, A. A., Ruzinov, L. P., Slobodikova, R. I. şi Nosikov, N. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 1, ian.-febr. 1970, p. 43–47.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza sulfurilor ciclice. Se propune o nouă schemă pentru sinteza bisulfurilor ciclice, care se bazează pe reacţia dintre tiooxizii cicloolefinelor cu vinil- sau alilbromurile de magneziu, urmată de ciclizarea intramoleculară a mercaptanilor nesaturaţi, formaţi în urma reacţiei. Pe baza schemei arătate, pornind de la tiooxidul ciclohexenei s-au sintetizat 1-tiodecalina şi 2-metil-1-tiohidrindan şi s-au obţinut complecşii acestora cu clorură mercurică, iodură de metil şi sulfone. Se dau condiţiile pentru efectuarea reacţiilor şi caracteristicile compuşilor sintetizaţi.

Dronov, V. I., Krivonogov, V. P. şi Nikitina, V. S., Him, Heterociclic, Soedin. nr. 3, mart. 1970, p. 335–337.

Sinteza „en" catalitică cu compuşi carbonilici. Adiţia izoprenului la formaldehidă. Izoprenul reacţionează la 10–15°C în cloroform – eter, în prezenţa clorurii de staniu, cu formare de 3-metilen-4-pentenol, cu 62% randament.
Structura produsului a fost stabilită atît chimic, cît şi prin spectrometrie UV şi IR. Prin acetilare cu anhidridă acetică, în piridină, la temperatura ambiantă, se obţine acetatul respectiv, iar la 100°C, în 5 min se obţine, cu 70% randament, prin reacţia cu naftilizocianat, 1-naftil-uretanul. Acetatul şi naftil-uretanul dau, la reflux în benzen anhidru timp de 6 ore, ca naftochinonă, aducţi dienici. Hidrogenarea catalitică, pe oxid de Pt Adams, în etanol absolut, duce cu 80% randament, la 3-metil-pentanol.

Klimova, E. şi Arbuzov, I., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., **190**, nr. 1, febr. 1970, p. 102–103.

Izomerizarea butenelor în procesul de deshidratare al alcoolilor butilici pe zeoliţi tip X şi Y. Se supun deshidratării 1-butanol şi 2-butanol pe zeoliţi tip X şi Y în diferite forme, la 180–260°C. Se precizează că indiferent de forma în care se găseşte zeolitul, nu există deosebiri esenţiale în compoziţia butenelor rezultate. La zeoliţi tip X, în cazul 1-butanolului, se formează 49–80% 1-butenă, 11–23% *trans*-2-butenă, 9–28% *cis*-2-butenă, cu un grad de transformare la 200°C de 23,3–52,0%. În cazul 2-butanolului, cantitatea de 1-butenă este mai mică, formîndu-se 15–24%.
Pentru zeoliţi tip Y, valorile sînt în acelaşi domeniu, gradul de transformare fiind ceva mai mare (38–84%).
Se discută influenţa temperaturii şi a naturii şi cantităţii de cation asupra procesului de izomerizare.

Griaznova, Z. V., Ermilova, M. M., Tiţişoili, G. V. Andronikaşvili, T. G., Krupennikova, A. I., Kinetika i Kataliz, **11**, nr. 1, ian-febr. 1970, p. 147–152

Dezalchilarea *p-terţ*– alchilfenolilor în prezenţa acidului sulfuric. S-au studiat transformările *p-terţ*-alchilfenolilor [*p-terţ*-butil- şi *p-terţ*-octilfenol, 2-fenil-2 (4-oxifenil)-propan şi 2,2-di(4-oxifenil) propan] la presiune atmosferică, în intervalul de temperatură 70–204°C şi timp de reacţie de 60 min, în prezenţă de 0,5% H_2SO_4.
S-a stabilit că principala reacţie a *p-terţ*-alchilfenolilor, în care radicalul alchil este mai mare decît *terţ*-butil, e reacţia de dezalchilare cu obţinere de fenol şi compusului nesaturat corespunzător.
Vitezele relative ale transformării totale şi dezalchilării *p-terţ*-butilfenolului, 2-fenil-2-(4-oxifenilpropanului, *p-terţ*-alchilfenolului şi 2,2-di-(4-oxifenil)-propanului cresc cu creşterea lungimii alchilului.

Vol, A. B., Epstein, Iulin, M. K. şi Dobruskina, I. N., Neftehimiia, **10**, nr. 1, ian-febr. 1970, p. 76–82.

Derivaţi perfluorvinilici ai unor elemente. Se descriu metodele de obţinere a unor perfluorvinilhalogenuri de elemente (perfluorvinilhalogenurile de magneziu, perfluordivinilmercur, perfluorvinil-litiu etc.). Se trec în revistă reacţiile acestor compuşi.
Derivaţii magneziului reacţionează cu acetona, clorura acidului cloracetic, hexafluoracetonă, halogenuri de fosfor, bor, arsen, antimoniu, silani, esteri ai acidului boric etc. La rîndul lor, compuşii obţinuţi prezintă reactivitate interesantă; de exemplu un atom de fluor al grupării difluormetilenice din perfluorvinil-trialchilsilani se poate înlocui cu RO-, RS-, R-, R_3Si-, R_3Ge etc.; la dubla legătură se pot adiţiona halogeni, hidracizi, CCl_3Br etc. Perfluorvinil-bromura de magneziu serveşte la obţinerea perfluorvinil-derivaţilor de Ni şi Pt. În mod asemănător reacţionează compuşii de Hg, Li indicaţi mai sus.
Se descrie reacţia de perfluoralchenilare cu ajutorul perfluorolefinelor.

Knunianţ, I. L., Sterlin, R. N. şi Isaev, V. L., Him Promîsl., **15**, nr. 1, ian. 1970, p. 25–33.

Reacţii ale aziridinelor decurgînd cu lărgire de ciclu. Se prezintă reacţiile etileniminelor decurgînd cu lărgirea ciclului. Prin ciclizare intermoleculară se obţin cicluri lărgite la reacţia cu aldehide şi cetone (cu formare de oxazolidine, triazolidine, în prezenţă de H_2S etc.), bioxid de carbon, oxisulfură şi sulfură de carbon (cu formare de oxazolidone, tiazolidintione etc.), izocianaţi şi izotiocianaţi (cu formare de imidazolidone, respectiv tiazolidine), cu baze Schiff şi nitrone, olefine şi acetilene, dimerizarea la reacţia cu oxid de etilenă. Ciclizarea intramoleculară are loc la transpoziţia N-vinilderivaţilor aziridinelor, la izomerizarea aziridinelor, precum şi la reacţia cu ester malonic.

Glodîşeva, F. N., Sineokov, A. P. şi Etlis, V. S., Usp. Him., **39**, nr. 2, febr. 1970, p. 235–258.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Purificarea catalitică a fenolului. Purificarea avansată a fenolului în vederea fabricării caprolactamei şi bisfenolului A se face pe schimbători de ioni KY–2 (în formă H^+), la viteze volumare de 0,5–2 h^{-1} şi 75–130°C. Se reuşeşte pe această cale eliminarea compuşilor cu duble legături (oxid de mezitil, α-metilstiren). După purificare, fenolul se distilă la 100 mm Hg şi reflux 10:1, pe o coloană cu 25 t.t. Se dau caracteristicile fenolului brut şi purificat (temperatură de cristalizare 40,7–40,8°C, compuşi ca acetonă, oxid de mezitil, α-metilstiren, acetofenonă etc., absenţi).

Meniailo, A. T., Pokrovskaia, I. E., Aerov, M. E., Gurovici, R. E., Volkova, T. S., Silnikova, A. G., Iakovleva A. K., Dudnik, G. N. şi Klevţova, M. I., Him., Promîsl., nr. 2, febr. 1970, p. 92–94.

Aplicarea cromatografiei de strat subţire pentru ameliorarea fabricaţiei continue a trinitrotoluenului. Pentru controlul fabricaţiei continue a trinitrotoluenului se supun probe din nitratoare analizelor prin tehnica cromatografiei în strat subţire, urmărindu-se astfel procesul de nitrare. În modul acesta s-a putut constata formarea predominantă de mononitrotolueni în nitratorul *1*, în timp ce nitratoarele *2* şi *3* conţin, în special, 2,6- şi 2,4-dinitrotoluen.
Pe măsura avansării reacţiei, conţinutul în dinitroderivaţi scade, dispărînd în nitratorul *6*. În mod corespunzător creşte cantitatea de 2,4,6,-trinitrotoluen, precum şi a izomerilor 2,3,4(β) şi 2,4,5 (γ). S-au identificat şi urmărit produşii de oxidare (2,2′-dicarboxi-3,3′,-5,5′-tetranitroazoxibenzen, acid benzoic etc.).
Aceeaşi tehnică permite controlul pur ării trinitrotoluenului.

Kohlbeck, J. A., Chandler, C. D., şi Bolleter, W. T., J. Chromatogr. **46**, nr. 2, ian., 1970, p. 173–179.

Obținerea metacrilatului de metil pe bază de metacrilonitril. Prin reacția la 100°C cu acid sulfuric 84%, în prezență de hidrochinonă, metacrilonitrilul trece în metacrilamidă. Prin desfășurarea reacției în prezența metanolului, la 95°C, se obține metacrilatul de metil.
Randamentul în ester crește de la 56,3% , la raport metanol-nitril 1:1, la 86,5% la raport 3:1, considerîndu-se optim raportul 2:1, cu randament 86,2% timpul de reacție optim fiind 120 min. Simultan are loc formarea de acid metacrilic, a cărui cantitate scade de la circa 30%, la raport 1:1, la 7,7% la raporturi superioare.
Alte reacții secundare fiind absente, metacrilatul de metil obținut atinge 99,7% puritate.

Mehtiev, S. I., Dalin, M. A., Guseinova, A. G., Slepțova, O. M., Lukina, E. M. și Polciaev, R. A., Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., **190**, nr. 1, febr. 1970, p. 108–109.

Ftalocianine și compuși înrudiți. IV. Policlorftalocianine. Se descrie obținerea a 13 ftalocianine de cupru, vanadiu și aluminiu, policlorsubstituite, urmărindu-se influența atomilor de clor asupra spectrului de absorbție. Introducerea de atomi de clor în moleculele de ftalocianine provoacă o deplasare bactocromă a benzilor caracteristice în domeniul vizibil și în infraroșul apropiat.
Rezistența în medii agresive crește, ca și solubilitatea în dizolvanți organici (chinolină, clornaftalină) fiind mai mare pentru compușii asimetrici decît pentru cei simetrici.

Mihailenko, S. A., Korobkova, E. V. și Lukianeț, E. A., J. Obsc. Him., **40**, nr. 2, febr. 1970, p. 400–403.

MEDICAMENTE

Solubilizarea unor arilamine folosite în terapeutică prin *n*-propilaminoacetilare. O contribuție la bioactivitatea unor medicamente. Aplicarea unor medicamente este deseori împiedicată de solubilitatea lor redusă în apă. Introducerea unui substituent cu efect solubilizant în molecula activă poate însă micșora sau modifica activitatea substanței. Pentru ca activitatea să rămînă nemodificată trebuie ca, în organism, substituentul să fie scindat cît se poate de rapid (bioactivitate).
S-a studiat găsirea unor substituenți pentru arilamine cu acțiune terapeutică, care să cauzeze solubilizarea substanței, putînd totodată să fie scindați enzimatic. Astfel, cercetîndu-se specificitatea de substrat a enzimei carboxiesteroză asupra unor derivați ai 2-clor-6-metilanilinei s-a constatat că mono-*n*-propil-aminoacetilarea aminelor aromatice duce la substanțe ale căror săruri răspund cerințelor de solubilitate și biodegradare. Pe baza rezultatelor obținute, sulfamide greu solubile ca: 4,4¹-diaminodifenilsulfona sau 6-aminocrisenul au fost *n*-propil-aminoacetilate la grupa aminoaromatică. Unii din N-*n*-propil-aminoacetilderivați, ca săruri, sînt solubili în apă, iar grupa acil din moleculă poate fi ușor scindată enzimatic.

Eckert, Th. E., Reimann, I. și Krisch, K. Arzneim – Forsch., **20**, nr. 4, apr. 1970, p. 487–494.

COLORANȚI

Cercetări în domeniul coloranților rodaminici și a compușilor înrudiți. XVIII. N,N′ – Dialchil-rodamine cu radicali ai hidrocarburilor superioare. Se descrie sinteza coloranților N,N′-dialchilrodaminici cu radicali alchil superiori ($C_6H_{13}-$, $C_8H_{15}-$, $C_{16}H_{33}-$, $C_{18}H_{37}-$) legați la atomii de azot.
Sinteza s-a efectuat prin condensarea 3,6-diclor-fluoranului cu aminele primare corespunzătoare, în prezența clorurii și oxidului de zinc, la 220°C, timp de 6–10 ore. Puritatea cromatografică este de circa 50%.
Lungirea catenei hidrocarburii nu afectează culoarea, dar influențează o serie de proprietăți fizico-chimice-, în special tensiunile superficiale ale soluțiilor coloranților, precum și distribuția între dizolvanții hidrofili și hidrofobi.
Proprietățile hidrofobe ale colorantului cresc considerabil ceea ce poate prezenta interes practic.
Se dau proprietățile a patru compuși din această clasă.

Ioffe, I. S. și Sapiro, A. L. J. Org. Him. **6**, nr. 2, febr. 1970, p. 369–371.

PETROCHIMIE

Extragerea butadienei. Principala sursă pentru obținerea butadienei este fracțiunea C_4 din instalațiile de cracare a benzinei. Întrucît fracțiunea C_4 obținută conține mai mult de 20 hidrocarburi $C_2 - C_5$, înrudite, a căror prezență stînjenește polimerizarea butadienei și care nu pot fi îndepărtate printr-o distilare normală, a amestecului complex, purificarea butadienei se face prin procese de distilare extractivă.
Din studiul economic comparativ al celor mai cunoscute procese de distilare extractivă care folosesc ca agent de extracție: *n*-metilpirolidonă (BASF), dimetilformamidă (Japanese Geon), dimetilacetamida (Union Carbide), acetonitril (Shell), furfurol (Phillips) și acetat de cupru și amoniu (Esso) reiese că procesele mai noi (Union Carbide, Lurgi /BASF și Japanese Geon) prezintă însemnate avantaje în privința cheltuielilor față de procedeele mai vechi (Shell, Esso și Phillips) prin cheltuielile de investiții și consumuri mult mai reduse.

Reis, T. Chem. Process Eng. **51**, nr 3, mart. 1970, p. 65–76.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Derivați ai hidroxilaminei cu caracter de ierbicide. XXIX. N-Arilcarbamil-N-alchil-hidroxilamine și derivații lor. Prin reacția alchilhidroxilaminelor cu izocianați de aril, la 18–20°C, în soluție eterică sau benzenică și în prezență de NaOH, se obțin, cu randament de 84–97%, N-arilcarbamil-N-alchilhidroxilamine. Se descrie obținerea și proprietățile a 15 compuși (alchil: metil, izopropil; aril: fenil nesubstituit, precum și mono- sau di-substituit cu Cl, NO_2, CH_3).
Substanțele reacționează cu anhidride și cloruri de acizi carboxilici, cu alchil- sau aril-izocianați, cu agenți de alchilare ca sulfatul de metil sau iodura de metil.
Se obțin cu 80–90% randament, derivați 0-acilați, alchil-aril-oxadiazolidindione etc. Unii din derivații de tip 0-acil-N-arilcarbamil-N-metilhidroxilaminic prezintă înaltă activitate ierbicidă.

Svirskaia, P. I., Baskakov, I. A., Svindleman, G. S., Kuskova, N. B., Vasiliev, A. I. și Tibanov, P. V., J. Org. Him., **6**, nr. 2, febr. 1970, p. 274–280.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Deshidratarea sorbitei în procesul de producere a emulgatorilor de tipul esterilor acizilor grași. Studiul reacției de deshidratare a sorbitei în funcție de tipul și cantitatea de catalizator, temperatură și durată de reacție, a arătat că dehidrogenarea în mediu acid poate fi total oprită prin neutralizarea catalizatorului. Acest fenomen a fost utilizat pentru obținerea unor emulgatori de diferite tipuri, neutralizarea catalizatorilor fiind efectuată cu ajutorul hidroxidului de sodiu.
S-au stabilit condițiile de obținere a unei serii de emulgatori, prezentînd diferite valori ale echilibrului hidrofil-lipofil în funcție de gradul de deshidratare real al sorbitei.

Grynberg, H., Cyganska, I. și Mazgajska, I., Przemysl Chem., **49**, nr. 2, febr. 1970, p. 96–98.

CHIMIE ANALITICĂ

Cromatografia de gaze utilizînd vaporii dizolvanților organici drept gaze purtătoare. Se folosesc vaporii de substanțe organice (etanol, benzen, tetraclorură de carbon) drept gaze purtătoare pentru efectuarea de analize cromatografice de gaz.
Se descrie montajul pentru obținerea vaporilor (se operează la presiune redusă), precum și tehnica experimentală. Se măsoară volumele de retenție pentru fazele lichide polietilenglicol, ftalat de octil și ulei de silicon DC-550, stabilindu-se relațiile între R_V și presiunile absolute medii din coloane. Se determină valoarea raportului (coeficient de difuzie gazoasă pentru N_2 și octan)/(coeficient de difuzie gazoasă pentru CCl_4 și octan), valoarea experimentală fiind în concordanță cu cea calculată.

Tsuda, T., Tokoro, N. și Ishii, D., J. Chromatogr., **46**, nr. 3, febr. 1970, p. 241–246.

Analiza substanţelor solide prin spectrometria de masă cu scînteie. Spectrometria de masă cu scînteie permite detectarea rapidă, într-un mare domeniu de concentraţii, a tuturor impurităţilor prezente într-o probă solidă. În articol se prezintă aspectul general al metodei, respectiv atît aspectul experimental, cît şi cel al performanţelor pe plan analitic, discutîndu-se, în special, exactitatea rezultatelor. Sînt trecute în revistă soluţiile propuse pentru rezolvarea problemei de producere selectivă a diferitelor elemente în sursa de ioni, în special anumite formule de corelaţie. Descrierea fenomenelor de evaporare în sursă cu ajutorul unui model termodinamic simplu permite raţionalizarea formulelor de corelaţie admise în general şi discutarea condiţiilor pentru ca un fenomen de evaporare termică să fie singura cauză a transferului de particule de la faza solidă spre cea gazoasă.

Degreve, F., Ind. Chim. Belge, **35**, nr. 3, mart. 1970, p. 173–178.

Saliciloilhidrazida ca reactiv pentru analize industriale: determinarea titanului. Se descrie o metodă pentru determinarea titanului în analize industriale de minereuri şi aliaje, ca: bauxite, ilmenit, magnetită titanoferoasă, ferotitan etc. Precipitarea titanului cu saliciloid-hidrazida, în domeniul de *p*H 3,5–4,5 este cantitativă. Ca agent de mascare, pentru înlăturarea interferenţei metalelor existente, în general, în probele analizate se foloseşte EDTA.

Haldar, J., Sengupta, N. R. şi Poddar, G. N. J. Indian Chem. Soc., **47**, nr. 1, ian. 1970, p. 33–35.

Dezvoltarea şi caracterizarea microstandardelor pentru paturi de schimbători de ioni. A fost efectuat un studiu a unei probe de cationit, preparat special pentru caracterizare şi testare. Se indică metodele preparative pentru obţinerea cationitului într-o formă de contraion (Na sau Ca) pură. Heterogeneitatea reţelei a fost studiată prin analiza prin activare. Pentru calibrare s-a recurs la regiunea mai mică de un nomogram a experimentării microchimice. Întrucît o măsurătoare a diametrului patului este echivalentă cu o determinare a masei contraionului, înseamnă că paturile ar putea fi folosite ca microstandarde în regiuni de masă unde alte metode nu sînt aplicabile.

Freeman, D. H., Currie L. A., Kuehner, E. C., Dixon, H. D. şi Paulson, R. A. Anal. Chem. (London), **42**, nr. 2, febr. 1970, p. 203–209.

Determinarea spectrofotometrică a unor cantităţi mici de substanţe adsorbite. În decursul ultimilor ani, în special în urma dezvoltării intense a metodelor cromatografiei pe hîrtie şi a cromatografiei în strat subţire, a devenit necesară punerea la punct a metodelor de determinare cantitativă a substanţelor separate cromatografic, fără a se mai face o eluare prealabilă a acestora. Autorii au elaborat o astfel de metodă, bazată pe determinarea microcantităţilor substanţelor adsorbite prin microspectrofotometrarea mediilor dispersate în lumina reflectată şi penetrantă. Rezultate optime, care asigură o sensibilitate a metodei de ordinul a 10^{-8} g, se obţin în lumina penetrantă.

Maior, D. şi Aleksovski, V. B., Izv. Visşih Ucebnih Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **13**, nr. 1, 1970, p. 34–37.

DIVERSE

Pericolul exploziilor şi a incendiilor datorită electricităţii statice în uzinele din industria chimică. Efectele nocive ale acumulărilor de electricitate statică şi ale cîmpurilor electrice generate de ele se pot manifesta sub formă de: incendii sau explozii provocate de aprinderi ale amestecurilor de vapori, gaze şi pulberi; îmbolnăviri ale personalului, manifestate prin dureri musculare, stări de angoasă; degradări şi distrugeri ale materialelor; fenomene de coroziune şi de eroziune; atrageri şi respingeri de materiale (fibre, hîrtii ş.a.) care îngreuiază fluxul tehnologic; dereglări ale aparatelor electrice ş.a. Se analizează cauzele formării cîmpurilor de electricitate statică şi condiţiile care le favorizează.

Skibinski, A., Przemysl Chem., **49**, nr. 2, febr. 1970, p. 64–78.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau la contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

INDUSTRIA CONSTRUCTOARE DE UTILAJ CHIMIC

DIN UNIUNEA SOVIETICĂ

a realizat noi tipuri de armături destinate mediilor agresive, ca: acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul fluorhidric, gaze corosive etc.

Dintre acestea cele mai importante sînt:

— robineţi cu membrană cu acţionare manuală căptuşiţi cu cauciuc, polietilenă, politetrafluoretilenă sau emailaţi. Aceşti robineţi pot fi utilizaţi pînă la temperaturi de 130°C şi pînă la presiuni de 16 kgf/cm². Aceşti robineţi se fabrică în 11 tipodimensiuni avînd diametre de trecere între 6 şi 100 mm. O variantă a acestor robineţi o constituie robineţii cu membrană, cu acţionare hidraulică, presiunea necesară fluidului de acţionare fiind de 4—6 kgf/cm². Aceşti robineţi sînt prevăzuţi şi cu comandă manuală. Corpul robineţilor este executat din fontă, iar acoperirea de protecţie se face cu polietilenă sau cu răşini fluorurate. Tipodimensiunile robineţilor cu membrană cu acţionare hidraulică sînt similare cu cele ale robineţilor acţionaţi normal.

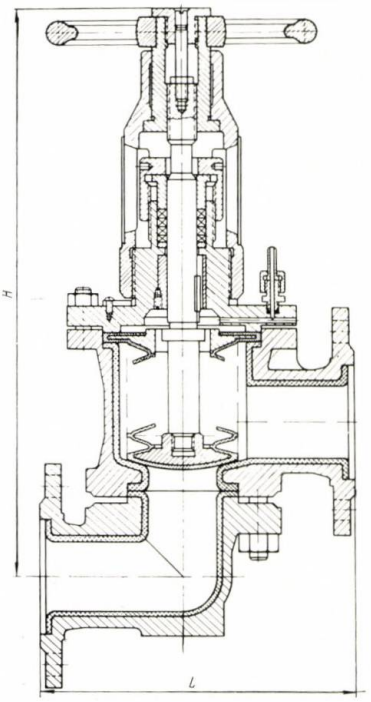


Fig. 1.

— Robineţi cu membrană echipaţi cu diafragme de reglare acţionaţi pneumatic, utilizaţi în instalaţiile înzestrate cu dispozitive automate de reglare a debitelor. Aceşti robineţi funcţionează la o presiune de 2 kgf/cm², presiunea de acţionare a diafragmei de reglare variind între 0,1 şi 1,1 kgf/cm².

— Robineţi emailaţi folosiţi la golirea vaselor. Aceşti robineţi rezistă la majoritatea acizilor şi sărurilor minerale, cu excepţia acidului fluorhidric, la substanţe organice, la produse alimentare etc. Aceşti robineţi pot fi utilizaţi pînă la presiuni de 6 kgf/cm² şi la temperaturi de pînă la 180°C. Ei se fabrică în şapte tipodimensiuni avînd diametrele între 25 şi 200 mm.

— Robineţii cu bilă, care se caracterizează printr-un coeficient minim de pierdere a presiunii fluidului sînt utilizaţi larg la fluide vîscoase şi la cele cu suspensie. Dintre aceştia în prezent se fabrică robineţi cu bilă din fontă emailată, destinaţi acizilor şi sărurilor minerale, produselor organice şi produselor alimentare pentru presiuni de pînă la 10 kgf/cm² şi temperaturi cuprinse între —15 şi 100°C. Aceşti robineţi se execută în următoarele cinci mărimi: Dn 50, 80, 100, 150 şi 200 mm.

— Robineţii de trecere, căptuşiţi cu politetrafluoretilenă, se fabrică în două tipuri, şi anume:

— robineţi cu burduf (fig. 1) cu acţionare manuală;

— robineţi cu sertar (fig. 2) cu acţionare pneumatică.

Aceşti robineţi se execută în şapte tipodimensiuni avînd diametrele nominale cuprinse între 25 şi 150 mm.

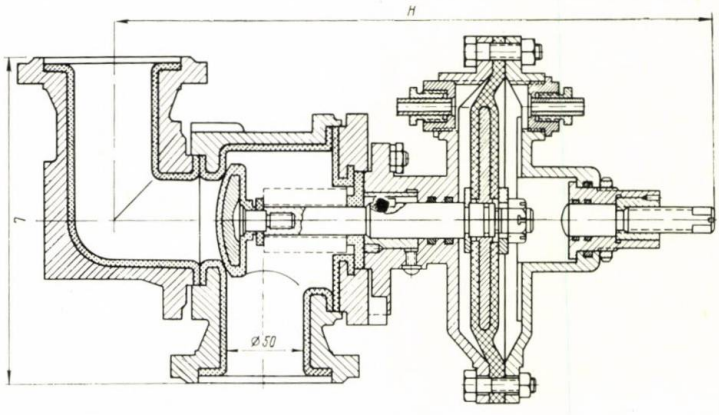


Fig. 2.

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

Oxid difenil

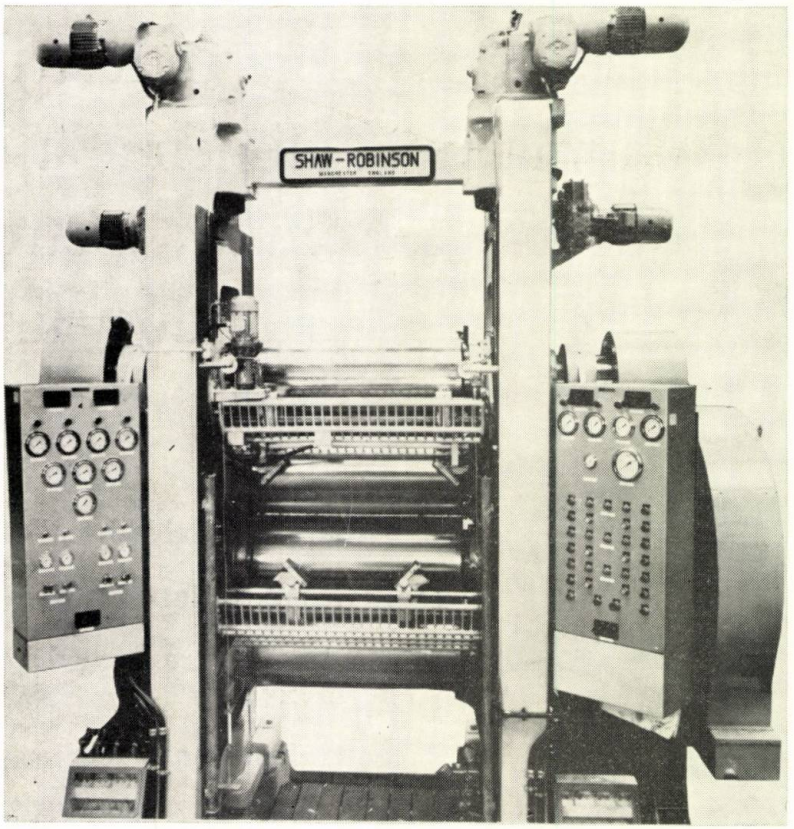
3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la
Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă HH 28

PUBLICOM

CALANDRELE SHAW-ROBINSON asigură un control superior al calităţii



Maşina din dreapta este un calandru pentru a produce material de izolare de 20" × 48" (508 × 1 219 mm) cu 4 cilindri suprapuşi în linie avînd o productivitate de 60 de yarzi pe minut (55 m/min).

şi iată cum...

ÎNCĂLZIRE ŞI RĂCIRE AUTOMATĂ A CILINDRILOR

Se pot livra atît cilindri cu cavitate interioară, cît şi cilindri cu perforaţii longitudinale. Temperaturile pe suprafaţa cilindrilor pot fi menţinute cu o exactitate de 1°C în domeniul pînă la 200°C în cazul cilindrilor cu perforaţii longitudinale folosind un sistem cu circulaţie de apă fierbinte, la înaltă presiune.

CORECŢIA CURBURII

Împreună cu o temperatură corectă a cilindrilor şi cu o înaltă stabilitate a maşinii, un control exact al grosimii este menţinut prin metode verificate de corecţie a curburii. Se oferă două sisteme: primul constînd din încovoierea cilindrilor dînd corecţie în ambele direcţii, iar al doilea folosind metoda deplasării transversale a axei longitudinale dînd corecţie numai într-o direcţie.

CONTROLUL AUTOMAT AL GROSIMII

Mecanismul mecanic pentru reglarea cilindrilor poate fi cuplat pentru controlul continuu al motoarelor de reglare a spaţiului între cilindri cu dispozitiv de măsurat grosimea cu izotopi (nip) asigurînd astfel în mod automat un control exact al grosimii

Calandrele SHAW-ROBINSON sînt construite pentru orice sistem acceptat de dispunere a cilindrilor cu diametre de la 6" (150 mm) pînă la 36" (900 mm) şi lungimea cilindrilor de pînă la 100" (2 550 m).

SERVICIILE ATOTCUPRINZĂTOARE ALE FIRMEI FRANCIS SHAW POT FI FOLOSITE ÎN LUMEA ÎNTREAGĂ.

Maşini individuale, instalaţii complete şi proiecte pentru industria cauciucului şi materialelor plastice.

Experienţa noastră îndelungată în domeniul proiectării şi fabricării maşinilor pentru industria cauciucului şi materialelor plastice ne permite să realizăm instalaţii complete, inclusiv montarea şi punerea în funcţiune.

FRANCIS SHAW

SPECIALIŞTI ÎN INSTALAŢII PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ŞI MATERIALELOR PLASTICE

FRANCIS SHAW & Co Ltd
Biroul de vînzări: MANCHESTER, ANGLIA
Simbol: Calender Manchester Tel.: 061-223 1313
Telex: 66-357
BIROURI în LONDRA, BIRMINGHAM şi CANADA
Agenţi şi reprezentanţi în lumea întreagă

PUBLICOM

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALA DE ANVELOPE SI MASE PLASTICE

Danubiana BUCUREȘTI

VICTORIA FLOREȘTI

Șos. Olteniței 181
București
Tel. 23.42.80
Telex 276

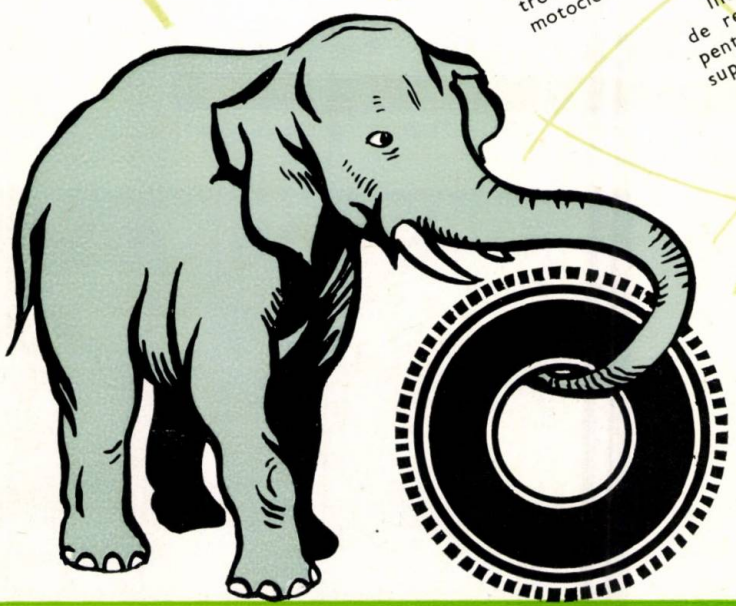
PRODUCE: ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

care asigură următoarele avantaje:

— securitate în exploatare;
— creșterea confortului și supleței;
— creșterea randamentului kilometric;
— aderență perfectă de șosele fără a derapa în curbe;
— diminuarea consumului de carburant;
— durabilitatea sporită, depășește cea mai exigentă normă de exploatare;
— calități superioare la toate profilele adecvate oricăror condiții de exploatare la sol.

Uzinele „DANUBIANA" și „VICTORIA" reprezintă sinteza experienței acumulate de zeci de ani în sectorul construcției anvelope, care au introdus ultimele procedee tehnice și instalațiile cele mai moderne în fabricația anvelopelor.
Controlul tehnic al laboratoarelor uzinale, testarea severă pe pistele de încercări, marea solicitudine din toate țările și satisfacția cumpărătorilor confirmă pe deplin calitățile superioare ale anvelopelor Danubiana și Victoria.
Uzinele noastre produc o gamă largă în sortimente de anvelope convenționale și radiale în diferite variante constructive și profile corespunzătoare oricăror vehicule în exploatare pe orice fel de drum și intemperii, pentru echiparea de: turisme, camioane, autobuze, troleibuze, tractoare, mașini agricole, avioane, mașini industriale, motociclete, scutere, motorete și biciclete.

Industria de anvelope dispune de instalații moderne de reșapare pentru orice tipodimensiune și profile, pentru orice cantitate cu execuție promptă și de calitate superioară, asigurînd aceleași garanții.



Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul:
— imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
— Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
— Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
— Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

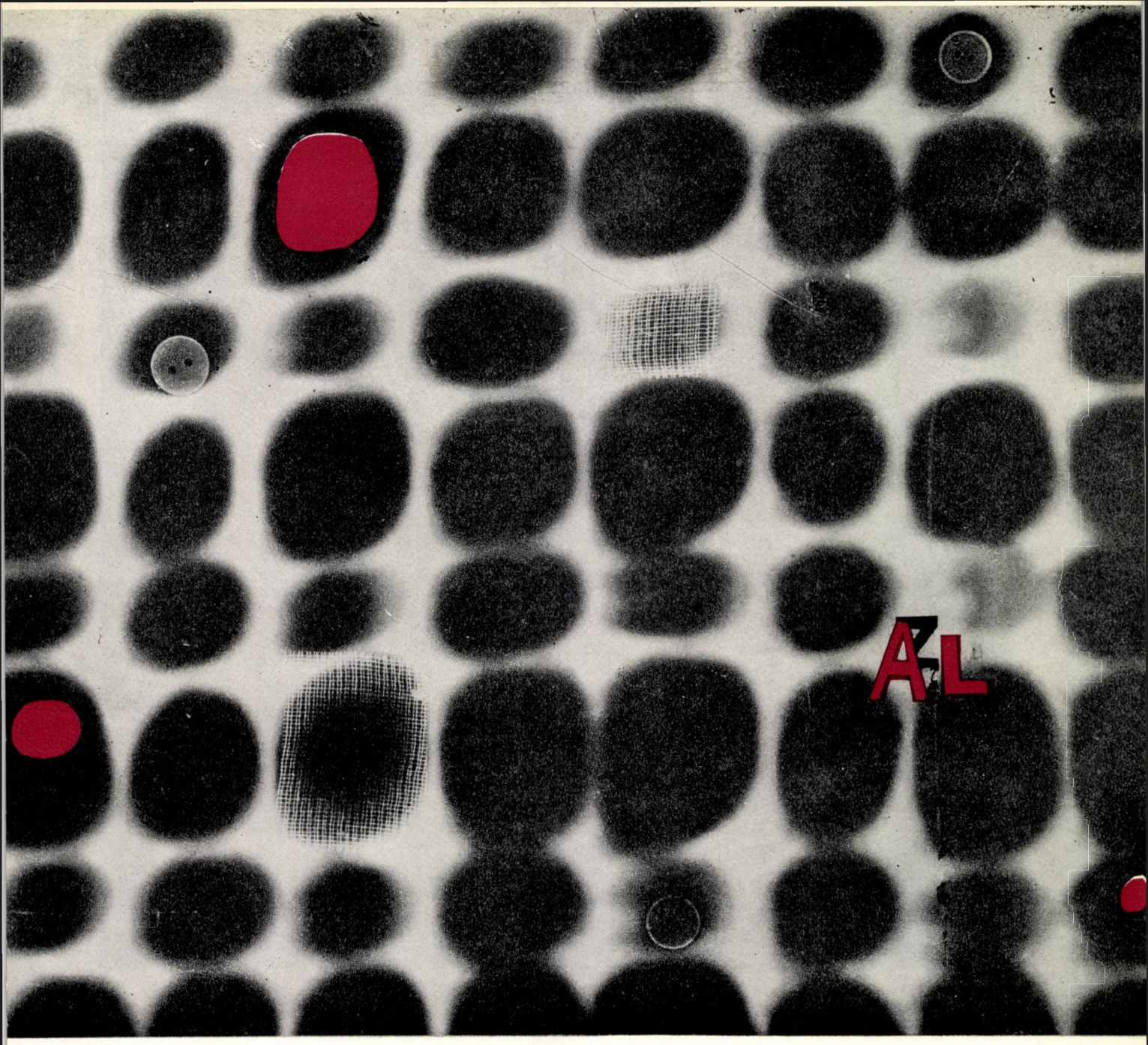
CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

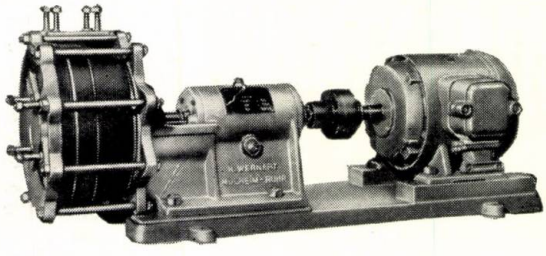


COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC :
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT :
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU :
  îngrăşământ agricol granulat, conţinut în azot : min. 34,5%
  umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC :
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE :
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori : Al_2O_3, K_2O, CaO şi SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţeler D-voastră.

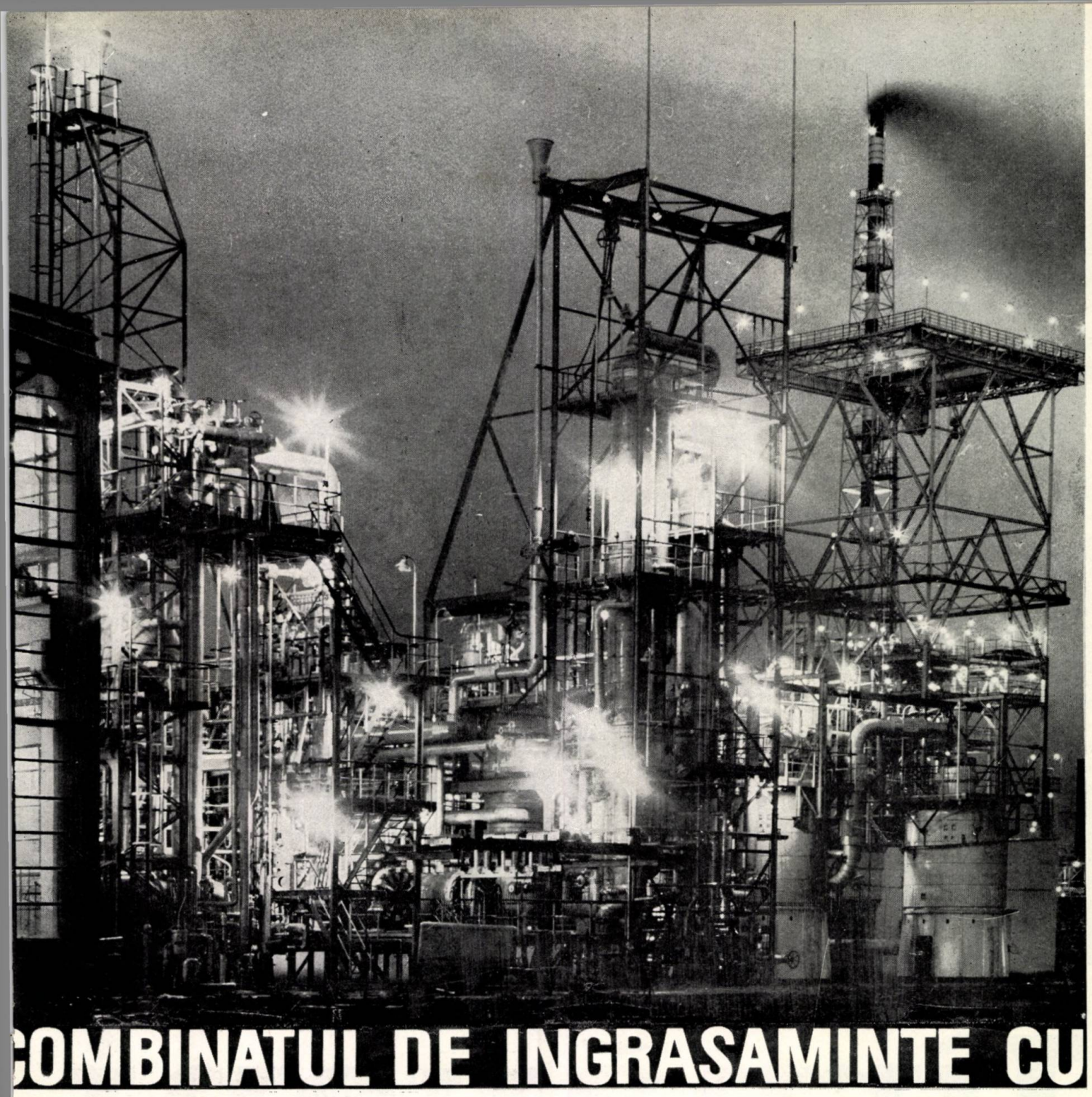
H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R.F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259



COMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

FĂGĂRAȘ

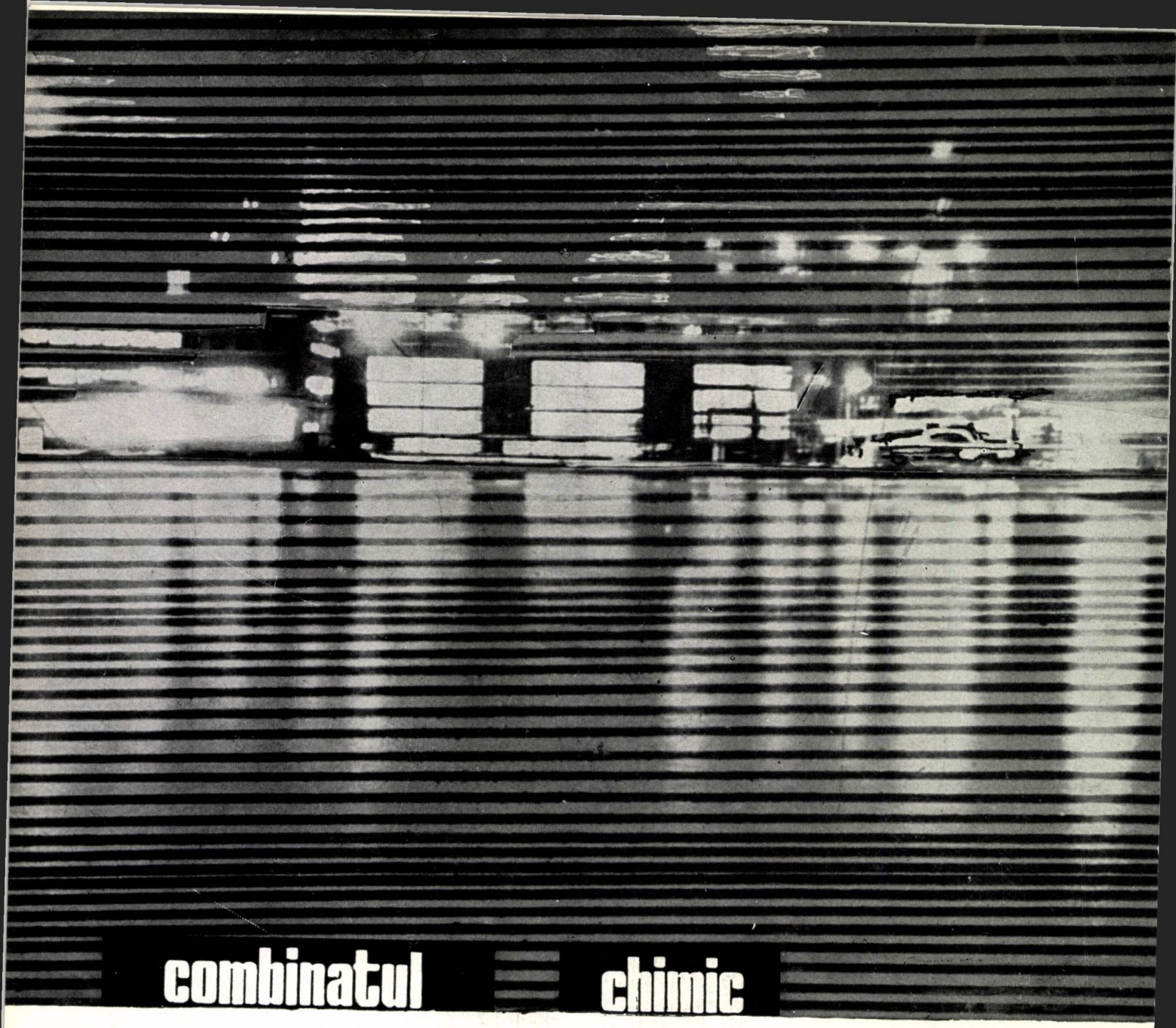
AZOT

TG.MURES

PRODUCE
ȘI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică : AZOMUREȘ • Telex: 035—246



combinatul chimic

Tîrnăveni

● PRODUSE CHIMICE :

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

● PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță : albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Plăci pentru pardoseală gri și roșii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

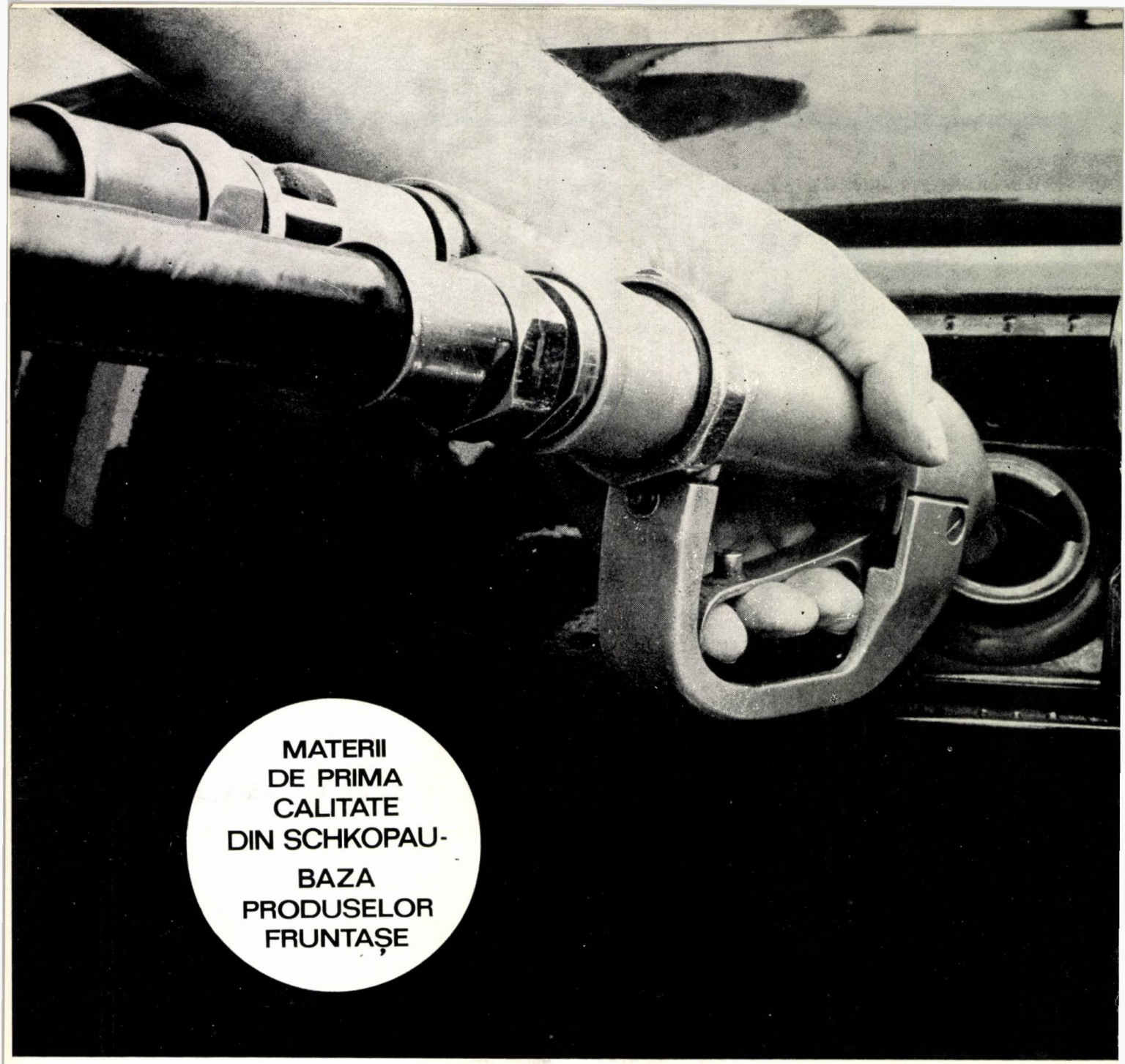
Noi exportăm:

CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ŞI PURE
ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ŞI INSECTICIDE
COLORANŢI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ŞI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ştefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

PUBLICOM



Tipurile noastre de cauciuc butadien-acrilonitrilic sînt pe de o parte rezistente la benzine, uleiuri și grăsimi, iar pe de altă parte prezintă calități deosebite în ceea ce privește rezistența la abraziune și este ușor de prelucrat.

Cauciucul nostru sintetic este indicat, în special, în fabricarea de profile complexe și dificile și în fabricarea articolelor de cauciuc mai complicate, care solicită o rezistență mare la uleiuri și grăsimi.

Tipurile noastre de cauciuc sintetic corespund celor mai înalte exigențe.

La cerere puteți obține material informativ detaliat.

INFORMAȚII LA ADRESA:

CHIMIMPORT

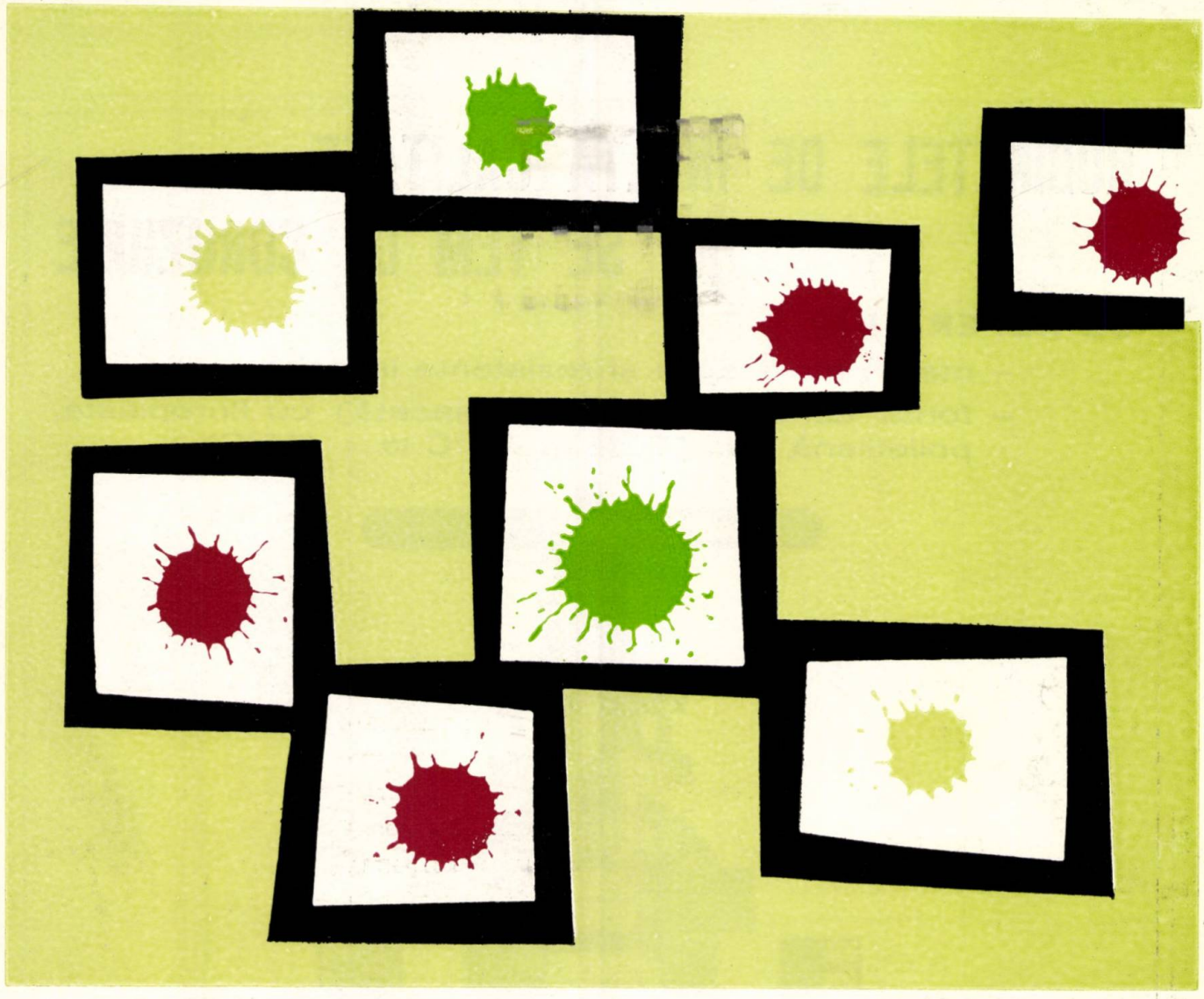
Str. Bursei nr. 2, BUCUREȘTI

VEB
CHEMISCHE WERKE BUNA
DDR · 4212 SCHKOPAU

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLI

COLOROM CODLEA



COLOROM CODLEA

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI
UZINA CHIMICĂ „COLOROM"—CODLEA

PRODUCE :

COLORANȚI
pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI
pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE
ajutătoare pentru industria de cauciuc

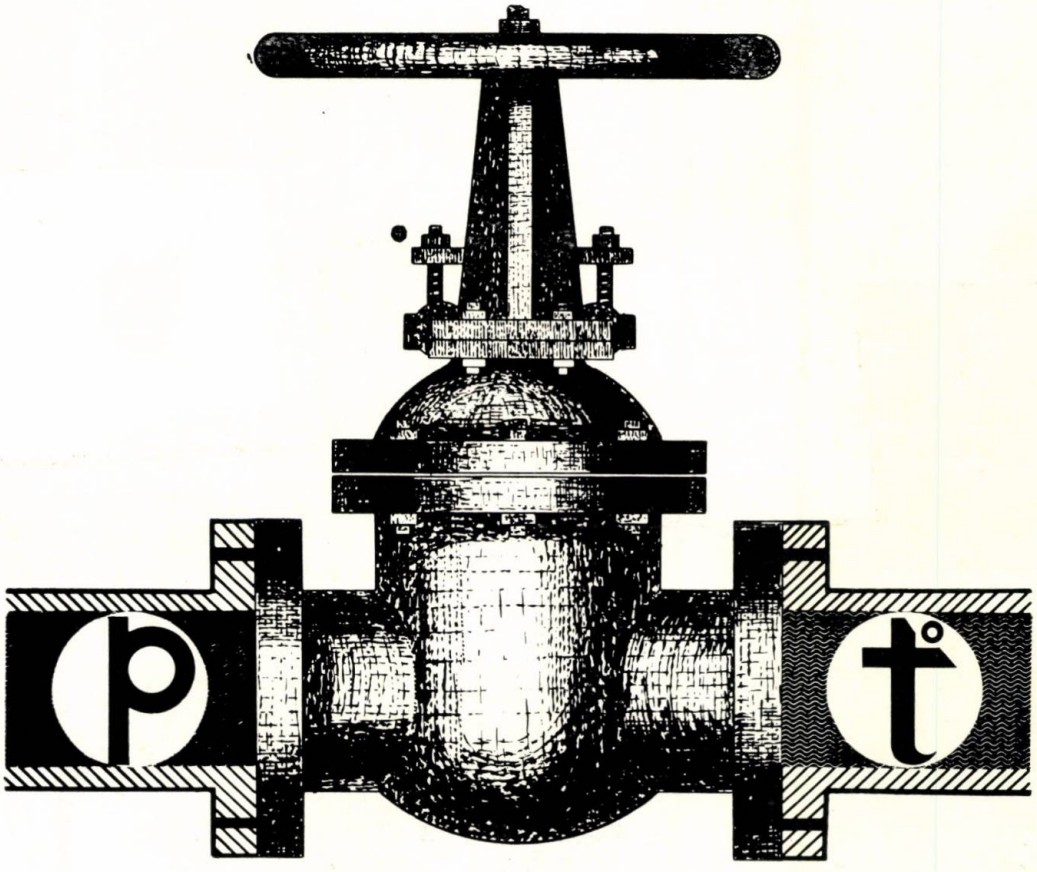
COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA

ROBINETELE DE ÎNALTĂ CALITATE
NU SE TEM DE COROZIUNE

SE REFERĂ LA:

- oțeluri inoxidabile și rezistente la acizi
- fontă cenușie căptușită (placată) cu floroplaste, polietilenă etc. (T de la –15°C la + 150°C)



TECHMASHEXPORT

ТЕХМАШЭКСПОРТ · TECHMASHEXPORT ·

ROBINETELE SÎNT SIGURE ÎN FUNCȚIONARE ȘI REZISTENTE

• CLAPETE • VANE • ROBINETE CU VENTIL PENTRU ÎNCHIDERE • REGLAJE DE SIGURANȚĂ

PENTRU DIVERSE PRESIUNI, TEMPERATURI ȘI DIFERITE TIPURI DE MOTOARE

EXPORTATOR: V/O TECHMASHEXPORT

35, STR. MOSFILMOVSKAIA — MOSCOVA V-330 — U.R.S.S. — Telex: 256

PUBLICOM

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

For a modern agriculture, for obtaining rich crops, use agricultural chemicals made in Romania

a) **Fertilizers:**

- Ammonium nitrate granules
- Granulates urea
- Calcium ammonium nitrate
- Superphosphate plain, granulated
- Compound fertilizers, granulated types 16.48.0 and 23.23.0

b) **Pesticides:**

- Hexacloran ® (hexachlorocyclohexane, active substance for formulations)
- Detoxan ® (dichlorodiphenyltrichloroethane, active substance for formulations)
- Detox 25 ® (emulsifiable solution containing 25% dichlorodiphenyltrichloroethane)
- Criptodin ® (ethyl-mercury based fungicide)
- 2,4 D Sodium salt (weed killer)

c) **Feed suplements for animal**

- Racemic calcium pantothenate
- Ureea
- „Zoofort" (Vamix), biostimulators for meat pigs and sire pigs.

Bucharest – Romania
10, Republicii Blvd., P.O.B. 525
Telephone: 16.06.36
Telex 184 and 185
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

MUNICIPIUL RÎMNICU VÎLCEA

Județul Vîlcea

Obține pe baza unor tehnologii moderne de un înalt nivel tehnic următoarele produse:

1. PRODUSE DE OXO-SINTEZĂ CU CALITĂȚI SUPERIOARE:

Alcooli
- 2-etil hexanol
- *i*-butanol
- *n*-butanol

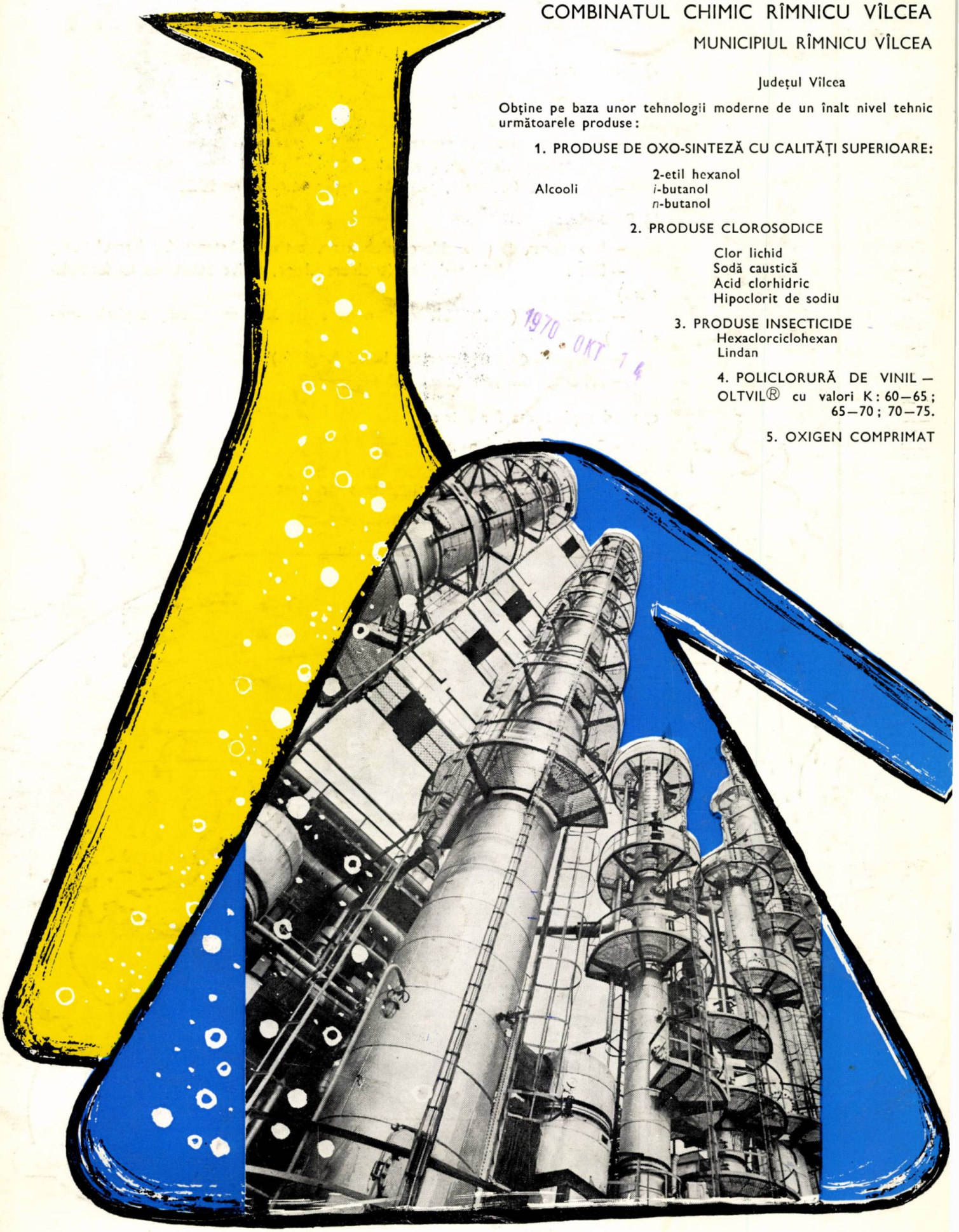
2. PRODUSE CLOROSODICE
- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Hipoclorit de sodiu

3. PRODUSE INSECTICIDE
- Hexaclorciclohexan
- Lindan

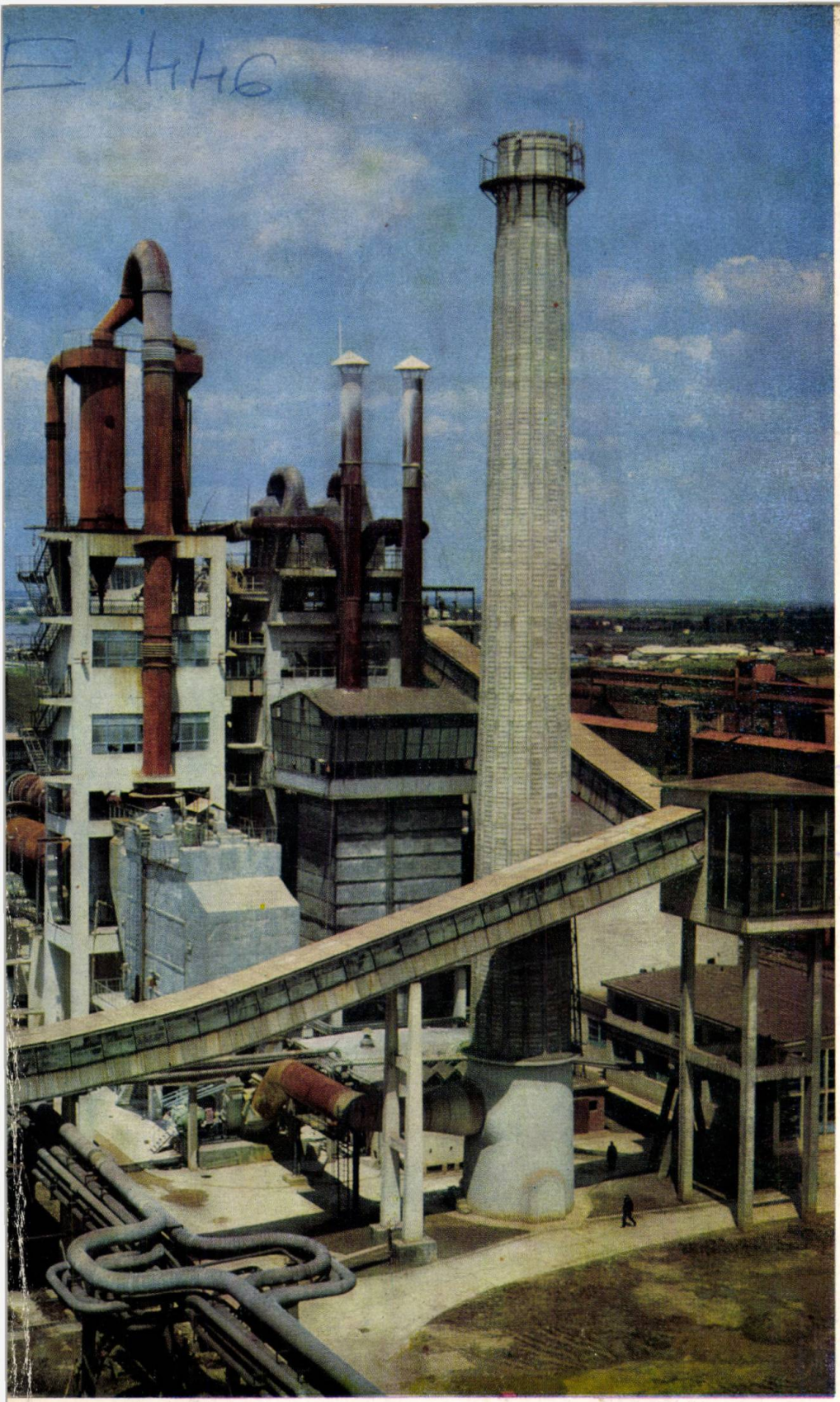
4. POLICLORURĂ DE VINIL — OLTVIL® cu valori K: 60—65; 65—70; 70—75.

5. OXIGEN COMPRIMAT

1970 OKT 14



E 1446



R

RETURNAȚI

8

AUGUST 1970
Vol. 21 p. 449—512
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață.

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEȚUL OLT

E 1446

Nr. 8
AUGUST
VOL. 21
1 9 7 0

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖZPONTI KÖNYVTÁRA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

* * *	449—450	Dezvoltarea industriei chimice în cincinalul 1966—1970
N. BĂRBULESCU şi F. POTMISCHIL	451—457	Obţinerea şi studiul hidroacridinilor. V. Spectrele de R.M.N. ale unor nitrozamine şi amide împiedicate steric, derivate de la α,-β,-şi γ-perhidroacridină
GH. SZEKELY şi E. MAURER	458—464	Instalaţie continuă industrială pentru sulfatarea şi neutralizarea alcoolilor graşi
I. PETEU	465—471	Descompunerea termică a bicarbonatului de sodiu brut obţinut la fabricarea sodei
F. OPREA, M. IENCIU şi N. PANAIT	472—477	Consideraţii privind procesele fizico-chimice ce au loc la sinterizarea nefelinelor
R. RUSSU şi R. IONIŢĂ	478—481	Studiul modificării aspectului cristalelor de sită moleculară datorită unor tratamente termice
R. DOMNEŞTEANU şi S. RAŞEEV	482—486	Reactor diferenţial pentru studiul cineticii reacţiilor catalitice eterogene la presiuni ridicate. I. Caracterizare prin distribuţia timpilor de reţinere
M. IONESCU-BĂLCEŞTI, C. CRAIU şi I. M. BELCEA	487—490	Determinarea profilului de fabricaţie optim — problemă cu sarcini fixe — rezolvată cu ajutorul programării liniare
C. DUMITRESCU şi D. IONESCU	491—493	Extrapolarea unei intalaţii de fluidizare cu strat străpuns prin încercări pe modele
N. PETCOV	494—496	Anozi de titan pentru fabricarea electrochimică a clorului
C. FIROIU şi O. IONESCU	497—499	Metodă de analiză cantitativă a aliajelor ternare Fe-Cr-Ni depuse pe cale galvanică

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **... Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect de la Uzina de alumină — Oradea

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
500—506

DOCUMENTARE
507—512

RECENZII
464

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

For a modern agriculture, for obtaining rich crops, use agricultural chemicals made in Romania

a) **Fertilizers:**

— Ammonium nitrate granules
— Granulates urea
— Calcium ammonium nitrate
— Superphosphate plain, granulated
— Compound fertilizers, granulated types 16.48.0 and 23.23.0

b) **Pesticides:**

— Hexacloran ® (hexachlorocyclohexane, active substance for formulations)
— Detoxan ® (dichlorodiphenyltrichloroethane, active substance for formulations)
— Detox 25 ® (emulsifiable solution containing 25% dichlorodiphenyltrichloroethane)
— Criptodin ® (ethyl-mercury based fungicide)
— 2,4 D Sodium salt (weed killer)

c) **Feed supleménts for animal**

— Racemic calcium pantothenate
— Ureea
— „Zoofort" (Vamix), biostimulators for meat pigs and sire pigs.

Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd., P.O.B. 525
Telephone: 16.06.36
Telex 184 and 185
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CONTENTS

* * *

The development of the chemical industry during the five-yearplan 1966—1970 449

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL

The obtention and study of hydroacridines. V. The N.M.R. spectra of some nitrozamines and amides sterically hindered, derived from α, β and γ perhydroacridine. 451

GH. SZÉKELY, E. MAURER

Industrial continuous plant for sulphatation and neutralization of fatty alcohols.. 458

I. PETEU

The thermic decomposition of raw sodium bicarbonate, obtained on soda fabrication. 465

F. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Considerations concerning the physical and chemical processes taking place at the sinterization of nefelines..... 472

R. RUSSU, R. IONIŢĂ

Studyind the changes in the aspect of molecular sieve cristals due to some thermic cristals 478

R. DOMNEŞTEANU, S. RAŞEEV

A differential reactor for studying the kinetics of heterogenous catalytic reactions at high pressures. I. Characterization by retention time distribution 482

M. IONESCU-BĂLCEŞTI, C. CRAIU, I. M. BELCEA

Determining the optimum fabrication profile, a problem with fixed charges solved by means of linear programming.... 487

C. DUMITRESCU, D. IONESCU

The extrapolation of a fluidization plant with spouted bed by model tests.. 491

N. PETCOV

Titanium anodes for the electrochemical fabrication of chlorine..... 494

C. FIROIU, O. IONESCU

A quantitative analysis method of ternary alloys Fe-Cr-Ni deposited by galvanic way 497

N. Bărbulescu, F. Potmischil: **The obtention and study of hydroacridines. .V. The NMR-spectra of some nitrozamines and amides sterically hindered, derived from α-, ß-and γ-perhydroacridine.**

The conformation and configuration of the nitrosamines and the N-formyl-, N-acetyl- and N-benzoyl-derivatives of α-,ß- and γ -perhydroacridine is discussed on the basis oftheir NMR-spectra.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 8, p. 451
D.C. 547.835.3

Gh. Székely, E. Maurer: **Industrial continuous plant for sulphatation and neutralisation of fatty alcohols.**

The article deals with the problem of continuous sulphatation and neutralisation of fatty alcohols, solved on an industrial scale, compared with other technical solutions from the litterature.
The continuons processes of sulphatation with sulphuric acid and of continuous neutralisation, published, are described, and so are the basic data which served to design the plant.
After a detailed description of the sulphatation — reactor and that of neutralisation, the experimental results obtained on this plant are presented, working with various fractions of fatty alcohols and in various conditions.
The long-term running of the plant demonstrated, that the basic principles of the engineering were corectly chosen and that the plant could produce neutralised detergent slurries, of adequate quality

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 8, p. 458
D.C. 66.094.524:661.72

F. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Considerations concerning the physical and chemica processes taking place at the sinterization of nefelines.**

The paper analyses the main physical and chemical processes taking place during the sinterization of nefelines. It is attempted to explain the formation conditions of the different compounds between the components of the charge which determines the behaviour of the sinter in the subsequent lyeing operation.
Some considerations regarding the kinetics of the nefeline synterization processes are also presented and the causes leading to a reduction in the alumina extraction yield are elucidated.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 8, p. 472
D.C. 621.775.7:669.71

R. Russu, R. Ioniţă: **Studying the changes in the aspect of molecular sieve cristals due to some thermic cristals.**

Among the modern investigation methods of the structure of catalysts and adsorbents, the electronic microscopy plays an ever increasing part. In this context, were studied and presented the changes in the molecular sieves A, X, Y determined by thermic and hydrothermic treatments. In the final part of the paper, are correlated the results obtained with the chemical and physical characteristics of each type of structure. The similarities and differences found have also been pointed out.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 8, p. 478
D.C. 661.183.6

R. Domneşteanu, S. Raşeev: **A differential reactor for studying the kinetics of hetorogenous catalytic reactions et high pressures. I. Characterization by retention time distribution.**

The description is given of a differential reactor with mixing for studying the heterogenous catalytic reactions at temperatures up to 600°C and pressures up to 75 at, with magnetic mixing system. The mixing degree inside the reactor was estimated by studying the distribution functions of the retentoin times in the reactor. The obtention of differential conversions along the catalyst layer was followed by estimating the actual fluid flow crossing the case with catalyst. The conclusion is thus reached that the behaviour of the reactor is very close to that of a reactor with perfect mixing and that the differntial conversion on the catalyst layer is lower than 0.5%.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 8, p. 482
D.C. 66.023:541.124

M. Ionescu-Bălceşti, C. Craiu, I. M. Belcea: **Determining the optimum fabrication profile, a problem with fixed charges solved by means of linear programming.**

The problem of determining the optimum fabrication profile presents an outstanding interest for the national economy, since it allows to scientifically substantiate the solution chosen and to efficiently turn to account the raw material resources and the investment funds.
The paper presents the mathematical model worked out to this end which permits to solve the problem of the optimizing of non-linear fabrication profile by the simplex method of the linear programming due to its transforming into a problem with "fixed charges".
By using the method suggested, it is possible to determine the optimum profile for a production branch or an industrial group, taking into account the location, the available material resources and the specific character of the manufacturing technologies. It is also possible to estimate the per-unit cost prices and the investments required for each component unit of the industrial complex.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 8, p. 487
D.C. 65.012.122

N. Petcov: **Titanium anodes for the electrochemical fabrication of chlorine.**

The results obtained after introducing metallic anodes of stable dimensions instead of graphite anodes in the chlorine industry are given.
The anode configuration and other characteristics are associated with a series of advantages which finally lead to.lower investments and cost prices.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 8, p. 494
D.C. 661.418

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Развитие химической промышленности во время пятилетки 1966—1970 449

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Ф. ПОТМИСКИЛ

Получение и изучение углеводородов. V. Спектры ЯМР ряда нитрозаминов и амидов стерически заторможенных, производных α, -β-γ-пергидроакридина 451

Г. СЕКЕЛИ, Е. МАУРЕР

Непрерывная промышленная установка для сульфатации и нейтрализации жирных спиртов.... 458

И ПЕТЕУ

Темическое разщепление необработанного бижарбоната натрия полученного при производстве соды 465

Ф. ОПРЯ, М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ

В связи с физико-химическими процессами которые имеют место при агглютинированчи нефелинов 472

Р. РУССУ, Р. ИОНИЦЭ

Изучение изменения аспекта кристаллов моллекулярных сит благодаря термическим обработкам 478

Р. ДОМНЕШТЯНУ, С. РАШЕЕВ

Дифференциальный реактор для изучения кинетических реакций 482

М ИОНЕСКУ-БЭЛЧЕШТЬ, К. КРАЮ, И. М. БЕЛЧА

Определение оптимального профиля производства, вопрос с постоянными заданиями решенный линейным программированием 487

К. ДУМИТРЕСКУ, Д. ИОНЕСКУ

Экстраполяция флюидизирующей установки с „спутет бид" путем испытаний на модели .. 491

Н. ПЕТКОВ

Аноды титана для электрохимического производства хлора 494

К. ФИРОЮ О. ИОНЕСКУ

Метод количественного анализа третичных сплавов Fe-Cr-Ni осажденных галваническим путем 497

Н. Бэрбулеску, Ф. Потмискил: **Получение и изучение углеводородов. V. Спектры Я.М.Р. ряда нитрозаминов и амидов стерически заторможенных, производных α, β γ пергидроакридина**

На основе спектров Я.М.Р. обсуждают строение и конфигурацию нитрозаминов и их производных N -формилаты, N ацетилаты и N бензоилаты, α, β и γ пергидроакридина.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 451
Д.К. 547.835.3

Г. Секели, Е. Маурер **Непрерывная промышленная установка для сульфатации и нейтрализации жирных спиртов**

В работе изучают вопрос сульфатации и нейтрализации жирных спиртов, в непрерывном потоке, решенный в производственном масштабе, по сравнению с решениями известными из специальной литературы. Описываются непрерывные способы по сульфатации серной кислоты и по нейтрализации, опубликованные в литературе, а также основные данные которые послужили при проектировании установки. После подробного описания реактора сульфатации, а также и того для нейтрализации, указываются опытные результаты полученные на этой промышленной установке при работе с различными фракциями жирных спиртов и в различных условиях. Длительная эксплуатация установки подтвердила, что основные идеи проектирования были выбраны правильно и что установка может производить нейтрализированные массы моющих веществ соответствующего качества.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 458
Д.К. 66.094.524:661.72

Ф. Опря, М. Иенчу, Н. Панаит: **В связи с физико-химическими процессами которые имеют место при агглютинировании нефелинов.**

В работе анализируют основные физико-химические процессы которые происходят во время агглютинирования нефелинов с попыткой выявить условия образования различных составных между компонентами плавки которая определяет поведение спекания в последующей операции по выщелачиванию. Приводится также ряд соображений относительно процессов по кинетике процессов агглютинирования нефелинов и выясняются причины которые ведут к снижению выхода вытяжки глинозема.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 472
Д.К. 621. 775.7:669.71

Р. Руссу, Р. Ионицэ: **Изучение изменения аспекта кристаллов моллекулярных сит благодаря термическим обработкам.**

Между современными методами изучения структуры катализаторов и адсорбентов, электронная микроскопия играет все более важную роль. В этом контексте изучают и приводят превращения моллекулярных сит А.Х.У. получаемых термическими и гидротермическими обработками. В конце работы корреллировали результаты полученные с химическими и физическими характеристиками для каждого типа структуры, выявляя констатированные сходства и различия.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 478
Д.К. 661.183.6

Р. Домнештяну, С. Рашеев: **Дифференциальный реактор для изучения кинетических реакций**

Приводится дифференциальный реактор со смешением для изучения каталитических гетерогенных реакций при температуре до 600°С и с давлением до 75 ат, с магнетической системой смешения. Степень смешения внутри реактора была определена путем изучения функции распределения темпов задерживания в реакторе, а получение ряда дифференциальных конверсий вдоль слоя катализатора, путем оценки реального дебита флюида который проходит через кассету с катализатором. Приходят таким образом к заключению, что поведение реактора очень близко к поведенпю реактора с совершенным смешиванием, а дифференциальная конверсия на слое катализатора меньше на 0,5%

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 482
Д.К. 66.023.541.124

М.Ионеску-Бэлчешть, К. Краю, И. М. Белча: **Определения оптимального профиля производства, вопрос с постоянными заданиями решенный линейным программированием.**

Вопрос определения оптимального профиля производства представляет особенный интерес для народного хозяйства, обеспечивая научное обоснование выбранного решения и позволяя эффективную реализацию ресурсов сырья и фондов по капиталовложению. Настоящая работа приводит математическую модель составленную с этой целью и которая дает возможность решать вопрос нелинейной оптимизации производственного профиля методом симплекс линейного программирования благодаря превращению в вопрос с «постоянными заданиями». Предлагаемый метод ведет к определению оптимального профиля для производственной отрасли или для производственной группы, учитывая расположение, ресурсы свободного сырья и технологическую специфику производства. Можно определить также единные цены себестоимости и капиталовложения необходимые для каждого предприятия входящего в состав промышленного комплекса.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 487
Д.К. 65.012.122

Н. Петков: **Аноды титана для электрохимического производства хлора.**

Приводятся результаты полученные после ввода металлических анодов со стабильными размерами вместо графитовых анодов в промышленности хлора. Конфигурация анодов, а также и других характеристик ведет к ряду преимуществ, которые в финале ведут к снижению капиталовложения и себестоимости.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 494
Д.К. 661.418

INHALT

* * *

Die Entwicklung der chemischen Industrie im Laufe des Fünf-Jahrplans 1966–1970 449

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL

Herstellung und Untersuchung der Hydroakridine. V. Die MNR-Spektren einiger sterisch gehemmten, Nitrosamine und Amide, Derivate des α, β- und γ- Perhydroakrydins 451

GH. SZEKELY, E. MAURER

Kontinuierliche Anlage für Sulfatierung und Neutralisierung von Fettalkoholen .. 458

I. PETEU

Wärmezerfall der rohen, bei der Sodaherstellung anfallenden Natriumbikarbonats 465

F. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Erwägungen in bezug auf die physikalischen und chemischen Prozesse bei der Sinterung der Nepheline 472

R. RUSSU, R. IONIȚĂ

Untersuchung der Aspektveränderung der Molekularsiebkristalle durch Wärmebehandlung 478

R. DOMNEȘTEANU, S. RAȘEEV

Differentialreaktor für das Studium der Kinetik heterogener, katalytischer Reaktionen bei hohem Druck. I. Kennzeichnung durch Verteilung der Rückhaltungszeiten .. 482

M. IONESCU-BĂLCEȘTI, C. CRAIU, I. M. BELCEA

Bestimmung des optimalen Fabrikationsprofils, ein Problem mit genau umrissenen Aufgaben, das mit Hilfe der linearen Programmierung gelöst wurde 487

C. DUMITRESCU, D. IONESCU

Extrapolation einer Anlage mit durchbrochener Wirbelschicht durch Modellversuche 491

N. PETCOV

Titananoden für die elektrochemische Herstellung des Chlors 494

C. FIROIU, O. IONESCU

Methode der quantitativen Analyse ternärer, auf galvanischem Weg abgesetzter Fe Cr-Ni-Legierungen 497

N. Bărbulescu, F. P tmischil: **Herstellung und Untersuchung der Hydroakridine. V. Die MNR-Spektren einiger erisch gehemmten Nitrosamine und Amide, Derivate des α-, ß-und γ-Perhydroakridins**

Anhand der MNR-Spektren wi die Beschaffenheit und und Gestaltung der Nitrosamine und der N-Formyl-, N-. Azetyl- und N-3 zoylderivate des α-, β- und γ- Perhydroakridins erörtert.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 45
D. K. 547.835.3

Gh. Szekely, E. Maurer: **Kontinuierliche Anlage für Sulfatierung und Neutralisierung von Fettalkoholen**

Vorliegende Arbeit behandelt das Problem der kontinuierlichen Sulfatierung und Neutralisierung von Fettalkoholen in grosstechnischem Masstab im Vergleich mit den, aus der Fachliteratur bekannten Angaben.
Es werden die in der Literatur beschriebenen Verfahren der kontinuierlichen Sulfatierung mit Schwefelsäure und der Neutralisierung, sowie die Entwurfsprinzipien der betreffenden Anlagen dargelegt.
Nach einer ausführlichen Beschreibung der Reaktoren für Sulfatieren und Neutralisieren, werden die, mit Hilfe der Anlage erzielten Versuchsergebnisse besprochen, wobei verschiedene Schnitte von Fettalkoholen und verschiedene Reaktionsbedingungen ermittelt werden.
Der Betrieb der Anlage über eine längere Zeitspanne zeigt, dass die Entwurfsprinzipien der Anlage, richtigt gewählt waren, und dass die Anlage imstande ist, qualitätsentsprechende Waschmittelpaste zu liefern.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 458
C. D. 66.094.524:661.72

F. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Erwägungen in bezug auf die physikalischen und chemischen Prozesse bei der Sinterung der Nepheline**

Die Verfasser analysieren die wichtigsten physikalischen und chemischen Prozesse während der Sinterung der Nepheline sowie die Bildungsbedingungen der verschiedenen Verbindungen unter den Sinterungskomponenten, die das Verhalten des Erzeugnisses beim nachträglichen Auslaugen bestimmen.
Ferner werden einige Erwägungen in bezug auf die Kinetik der Sinterprozesse der Nepheline dargelegt und die Ursachen angeführt, die eine Senkung der Extraktionsausbeute des Aluminiumoxyds zur Folge haben.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 472
D.K. 621.775.7:669.71

R. Russu, R. Ioniță: **Untersuchung der Aspektveränderung der Molekularsiebkristalle durch Wärmebehandlung**

Unter den modernen Untersuchungsverfahren der Struktur der Katalysatoren und Adsorbtionsmitteln, kommt dem Elektronenmikroskop eine immer grössere Rolle zu. Von diesem Standpunkt aus wurden die Veränderungen der Molekularsiebe A, X, Y, als Folge einer thermischen oder hydrothermischen Behandlung untersucht und dargelegt. Abschliessend werden die erzielten Ergebnisse mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften jedes einzelnen Strukturtyps korreliert und die festgestellten Ähnlichkeiten und Unterschiede hervorgekehrt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 478
D. K. 661.183.60

R. Domneșteanu, S. Rașeev: **Differentialreaktor für das Studium der Kinetik hetorogener, katalytischer Reaktionen bei hohem Druck. I. Kennzeichnung durch Verteilung der Rückhaltungszeiten.**

Es wird ein Differentialreaktor mit magnetischer Mischvorrichtung für das Studium der heterogenen katalytischen Reaktionen bei Temperaturen bis 600°C und Drücken bis 75 atü beschrieben. Der Vermischungsgrad im Inneren des Reaktors wurde durch die Untersuchung der Verteilungsfunktionen der Rückhaltezeit im Reaktor ermittelt und durch die Bewertung der realen Durchflusses in der Katalysatorenkastette, Differentialkonversionen entlang der Katalysatorenschicht erzielt. Es wird die Schlussfolgerung gezogen, dass das Verhalten des Reaktors sich dem eines Reaktors mit vollkommenener Vermischung nähert und dass die Differentialkonversion an der Katalysatorenschicht kleiner als 0,5% ist.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 482
D.K. 66.023:541.124

M. Ionescu-Bălcești, C. Craiu, I. M. Belcea: **Bestimmung des optimalen Fabrikationsprofils, ein Problem mit genau umrissenen Aufgaben, das mit Hilfe der linearen Programmierung gelöst wurde.**

Das Problem der Bestimmung eines optimalen Fabrikationsprofils, ist für die Volkswirtschaft von besonderem Interesse, sicher die wissenschaftliche Begründung der gewählten Lösung und gestattet die wirksame Verwertung des Rohstoffbestands und der Investfonds.
Im vorliegenden Aufsatz wird ein, zu diesem Zweck aufgestelltes mathematisches Modell dargelegt, das die nichtlineare Lösung des Problems der Optimalgestaltung des Farbirkationsprofils durch das Simplexverfahren der linearen Programmierung dank seiner Umwandlung in ein Problem mit festumrissenen Aufgaben gestatet.
Das vorgeschlagene Verfahren führt zur Ermittlung des Optimalprofils für einen Produktionszweig oder eine Industriegruppe, in Anbetracht der Aufstellung, der vorhandenen Rohstoffquellen und der spezifischen Fertigungstechnologien. Desgleichen können die einheitlichen Selbstkostenpreise und die notwendigen Investitionen für jede Einheit eines Industriekomplexes veranschlagt werden.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 487
D.K. 65.012.122

N. Petcov: **Titananoden für die elektrochemische Herstellung des Chlors**

Es werden die Ergebnisse dargelegt, die nach der Einführung metallischer Anoden von stabiler Abmessung an Stelle der Graphitanoden in der Chlorindustrie erzielt wurden.
Die Form der Anoden wie auch die übrigen Eigenschaften weisen eine Reihe von Vorteilen auf, die zur Senkung der Investitionen und des Selbstkostenpreises führen.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 494
D.K. 661.418

SOMMAIRE

* * *

Le développement de l'industrie chimique dans le quinquénal 1966—1970 .. 449

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL

L'obtention et l'etude des hydroacridines. V. Spectres de R.M.N. de certaines nitrozamines et amides empêchées stériquement, dérivées de l'α, β et γ perhydroacridine 451

GH. SZEKELY, E. MAURER

Installation industrielle pour la sulfatation et la neutralisation continuelles des alcools gras 458

I. PETEU

La décomposition thermique du bicarbonate de soude brut obtenu à la fabrication de la soude..... 465

F. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Considérations sur les processus physico-chimiques qui ont lieu à la sinterisation des néfélines..... 472

R. RUSSU, R. IONIȚĂ

Étude de la modification de l'aspect des cristaux de tamis moléculaires par suite de certains traitements thermiques.. 478

R. DOMNEȘTEANU, S. RAȘEEV

Réacteur différentiel pour l'étude de la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes à des pressions élevées. I. Caractérisation par distribution des temps de rétention 482

M. IONESCU-BĂLCEȘTI, C. CRAIU, I. M. BELCEA

La détermination du profil de fabrication optimum, problème aux tâches fixes résolu à l'aide de la programmation linéaire. 487

C. DUMITRESCU, D. IONESCU

Extrapolation d'une installation de fluidisation avec «spouted bed» par des essais sur modèles 491

N. PETCOV

Anodes de titane pour la fabrication électrochimique du chlore 494

C. FIROIU, O. IONESCU

Méthode d'analyse quantitative des alliages ternaires Fe — Cr — Ni déposés par voie galvanique 497

N. Bărbulescu, F. Potmischil: **L'obtention et l'étude des hydroacridines. V. Spectres de R.M.N. de certaines nitrozamines et amides, empêchées stériquement, dérivées de l'α, β et γ perhydroacridine**

La conformation et la configuration des nitrozamines et des dérivés N-formyl, N-acétyl et N-benzoyl de l'α-, β- et γ- perhydroacridine sont discutées sur la base de leurs spectres NMR.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 451
C.D. 547.835.3

Gh. Székely, E. Maurer: **Installation industrielle pour la sulfatation et la neutralisation continuelles des alcools gras**

L'article traite le problème de la sulfatation et de la neutralisation continuelles des alcools gras, résolu à l'échelle industrielle, comparées aux solutions connues de la littérature. On décrit les procédés continuels de sulfatation à l'acide sulfurique et ceux de neutralisation continuelle ainsi que les faits essentielles qui ont servi pour la conception de l'installation. Après une description détaillée du réacteur de sulfatation et de celui de neutralisation, on présente les résultats expérimentaux obtenus sur l'installation industrielle en travaillant avec diverses fractions alcools gras et dans des conditions différentes L'exlpoitation à long terme de l'installation a confirmé que les idées fondamentales de l'engineering étaient correctement choisies et que l'installation peut produire des pâtes neutralisées de détergents, d'une qualité adéquate.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 458
C.D. 66.094.524:661.72

F. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Considérations sur les processus physico-chimiques qui ont lieu à la sintérisation des néfélines**

Les auteurs analysent les principaux processus physico-chimiques qui ont lieu durant la sintérisation des néfélines et essaient de mettre en évidence les conditions de formation des différents composés entre les composants de la charge qui détermine le comportement du sinter dans l'opération ultérieure de lessivage.
On fait également quelques considérations sur la cinétique des processus de sintérisation des néfélines et on élucide les causes qui entraînent la diminution du rendement d'extraction de l'alumine.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 472
C.D. 621.775.7:669.71

R. Russu, R. Ioniță: **Etude de la modification de l'aspect des cristaux de tamis moléculaires par suite de certains traitements thermiques**

Parmi les méthodes modernes d'investigation de la structure des catalyseurs et des adsorbants, la microscopie électronique joue un rôle de plus en plus important. Dans ce contexte, on a étudié et présenté les transformations des tamis moléculaires A, X, Y, déterminées par les traitements thermiques et hydrothermiques. Dans la partie finale de l'article, on a corrélé les résultats obtenus avec les caractéristiques chimiques et physiques de chaque type de structure et on a mis en évidence les ressemblances et les différences constatées.

Rev. Chim., **21**, 1970, nr. 8, p. 478
C.D. 661.183.6

R. Domnește anu, S. Rașeev: **Réacteur différentiel pour l'étude de la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes à des pressions élevées. I. Caractérisation par distribution des temps de rétention**

On présente un réacteur différentiel avec mélange pour l'étude des réactions catalytiques hétérogènes à des températures jusqu'à 600°C et des pressions jusqu'à 75 at, avec système de mélange magnétique. Le degré de mélange à l'intérieur du réacteur a été apprécié par l'étude des fonctions de distribution des temps de rétention dans le réacteur. L'obtention de conversions différentielles au long de la couche de catalyseur a été appréciée en évaluant le débit réel de fluide traversant la cassette au catalyseur. On parvient ainsi à la conclusion que le comportement du réacteur est très proche de celle d'un réacteur à mélange parfait et que la conversion différentielle sur la couche de catalyseur est inférieure à 0,5%

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 482
C.D. 66.023.541.124

M. Ionescu-Bălcești, C. Craiu, I. M. Belcea: **La détermination du profil de fabrication optimum, problème aux tâches fixes, résolu à l'aide de la programmation linéaire**

Le problème de la détermination du profil de fabrication optimum présente un intérêt particulier pour l'économie nationale, du fait qu'il est ainsi possible de trouver une base scientifique pour la solution choisie, ce qui permet de mettre en valeur de façon efficace les ressources de matières premières et les fonds d'investissement.
L'article présente le modèle mathématique élaboré à cet effet, qui permet de résoudre le problème de l'optimisation du profil de fabrication non-linéaire par la méthode simplex de la programmation linéaire grâce à la transformation de celui-ci en un problème « aux tâches fixes».
La méthode proposée permet de déterminer le profil optimum pour une branche de production ou un groupe industriel, en tenant compte de l'emplacement, des ressources matérielles disponibles et du spécifique des technologies de fabrication. On peut estimer également les prix de revient unitaires et les investissements requis pour chaque unité composante du complexe industriel.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 487
C.D. 65.012.122

N. Petcov: **Anodes de titane pour la fabrication électrochimique du chlore**

On présente les résultats obtenus après l'introduction des anodes métalliques de dimensions stables au lieu des anodes de graphite dans l'industrie du chlore.
La configuration des anodes, ainsi que les autres caractéristiques offrent une série d'avantages, qui entraînent finalement une diminution des investissements et du prix de revient.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 8, p. 494
C.D. 661.418

Dezvoltarea Industriei chimice în cincinalul 1966—1970

Fiind una dintre ramurile importante ale economiei naționale care asigură o valorificare superioară a surselor de materii prime ale țării, industria chimică s-a bucurat și continuă să se bucure de întreaga atenție a statului nostru.

Obiectiv important al politicii economice a partidului și statului nostru, astăzi, cînd se împlinesc 26 de ani de la eliberarea țării noastre, industria chimică continuă se se dezvolte multilateral și într-un ritm susținut, ea fiind capabilă să furnizeze produse cu valori de întrebuințare superioare celor naturale, celorlalte ramuri ale industriei, agriculturii, precum și către fondul pieții.

Tocmai pe această bază a fost posibil să se prevadă și în acest an o creștere a producției industriei chimice față de anul precedent cu 25,7% comparativ cu sporul de 11,3% cît s-a stabilit pe ansamblul industriei.

Trebuie reținut faptul că industria chimică va realiza anul acesta un volum al producției globale de peste 2,6 ori mai mare decît realizările anului 1965, respectiv un ritm mediu anual de creștere de 21,5%, prezentîndu-se la finele acestui cincinal cu o producție larg diversificată, în cadrul căreia se regăsesc toate subramurile chimiei moderne.

În cadrul sarcinilor ce revin industriei chimice pe acest an, în primul semestru planul producției global a fost îndeplinit și depășit, obținîndu-se un plus de peste 110 mil. lei, în condițiile în care și acest sector a cunoscut distrugerile cauzate de calamitățile din lunile mai și iunie a. c.

Măsurile luate și eforturile lucrătorilor atît din întreprinderile afectate, cît și din restul sectorului chimic au determinat însă ca efectele calamităților să fie mult atenuate.

Volumul producței globale realizat în primul semestru este cu 26,2% mai mare decît cel realizat în perioada corespunzătoare a anului trecut și aproape egal cu cel realizat de industria chimică pe întreg anul 1966. De menționat faptul că numai sporul de producție obținut în această perioadă față de perioada corespunzătoare a anului precedent este aproximativ egală cu cea realizată în 1956.

În principalele subramuri ale industriei chimice s-au obținut creșteri deosebite atît față de planul semestrului I 1970, cît și față de realizările perioadei corespunzătoare din 1969. De exemplu, industria firelor și fibrelor chimice a depășit planul semestrului I cu 5%, iar cel al perioadei corespunzătoare a anului trecut cu 43,5, industria de îngrășăminte chimice cu 1%, respectiv 17,6% industria cauciucului sintetic cu 1,3% respectiv 4,9%, iar industria de medicamente cu 2,2%, respectiv 6,5%.

S-au obținut astfel peste plan în primul semestru 2 490 t îngrășăminte cu fosfor în 100% P_2O_5, 1 930 t fire și fibre chimice, 1 440 t polietilenă, 1 190 t prelucrate din polietilenă, 780 t lacuri și vopsele, 390 t negru de fum, 700 t benzen și altele.

Una din cele mai importante sarcini trasate industriei chimice fiind aceea de a dezvolta baza de producție prin crearea de noi instalații, volumul de investiții alocat în acest an este cu 12% mai mare decît cel realizat în 1969, fapt ce permite darea în producție a unui număr de 59 capacități productive.

Din cele 18 obiective industriale date în funcțiune în primele 6 luni din acest an, se menționează: fabrica de fibre polinitrilacrilice (Melana III) de la Uzina de fibre sintetice—Săvinești; fabrica de polietilenă de la Combinatul petrochimic—Pitești; unitatea de îngrășăminte nr. 1 de la Combinatul chimic—Craiova; dezvoltarea Uzinei de anvelope „Danubiana" din București; secția de pigmenți anorganici și materiale de umplutură de la Fabrica chimică „Sinteza" — Oradea; instalația de tuburi și țevi din polietilenă de la Uzina de prelucrare a maselor plastice—Iași; instalația de granule din materiale plastice de la Uzina de prelucrare a maselor plastice—București; dezvoltarea producției de celofibră de la Combinatul de fibre artificiale—Brăila.

În afara capacităților puse în funcțiune în primul semestru din acest an, mai sînt planificate a intra pînă la finele anului în producție un număr de 41 capacități industriale, obiective la care lucrările de construcții se desfășoară într-un ritm susținut.

Totodată, va începe construcția altor 50 de lucrări noi de investiții, ce urmează a fi puse în funcțiune în următorii ani.

Preocuparea pentru promovarea în toate subramurile industriei chimice a tehnologiei înaintate, crearea unui fond competent de cadre tehnice și muncitorești care și-au însușit tehnica nouă a proceselor chimice, precum și perfecționarea continuă a producției și a muncii, a determinat ca în prima jumătate a anului 1970, productivitatea muncii pe salariat în activitatea industrială să se realizeze în proporție de 101,3% față de plan. În acest fel, întregul spor al producției industriale obținut în acest interval s-a realizat pe seama creșterii productivității muncii.

Mai buna gospodărire a materiilor prime și a materialelor, diminuarea consumurilor specifice și creșterea productivității muncii, precum și extinderea introducerii tehnicii noi au determinat ca pe perioada 1.I. — 31. V. 1970 această industrie să obțină un plus de beneficii peste plan de 438 mil. lei.

În perioada amintită industria chimică și-a adus un aport mai mare privind creșterea volumului de produse puse la dispoziția populației, precum și a comerțului exterior care s-a realizat în proporție de 100,4%.

Depășirea sarcinilor de producție la o serie de produse, precum și îmbunătățirea calității producției ca urmare a contribuției adusă de colectivele tehnice din întreprinderi, au asigurat pe lîngă realizarea sarcinii de export și o creștere a acestuia cu 5,4% față de perioada corespunzătoare din 1969.

Realizările industiei chimice ce urmează a se obține în acest an confirmă eforturile lucrătorilor din industria chimică — depuse de-a lungul celor cinci ani din actualul cincinal — și constituie o bază solidă de plecare spre un nou avînt corespunzător cu cerințele de dezvoltare a economiei naționale, ale cărei obiective sînt cuprinse în Directivele celui de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român.

Realizarea și depășirea planului valoric în acest an — ultimul an al cincinalului — , se va obține îndeosebi prin realizarea și depășirea producției de fire și fibre chimice, materiale plastice și rășini sintetice, îngrășăminte chimice, lacuri și vopsele, negru de fum, prelucrate din materiale plastice, coloranți.

Ca urmare, de exemplu, a intrării în producție a unei noi capacități de fire poliesterice la Iași și a unei noi fabrici de fibre polinitrilacrilice (Melana) la Săvinești — a cărei capacitate este de două ori mai mare decît a instalației existente —, precum și a unei noi capacități de celofibră la Brăila, producția de fire și fibre chimice va fi cu 26,4% mai mare decît cea realizată în anul trecut. De asemenea, față de realizările anului trecut, producția de materiale plastice și rășini sintetice se prevede a crește cu 62,4%. Dintre principalele sortimente ce compun grupa materialelor plastice, o creștere deosebită prevăzută prin plan în acest an o prezintă polietilena, policlorura de vinil și polistirenul.

Creșterea bazei de materii prime ca urmare a dezvoltării capacității de producție la cauciucul butadienalfametilstirenic la Uzina de cauciuc sintetic de la Borzești, atrage după sine și o sporire a producției uzinelor de anvelope „Danubiana" — București și „Victoria" — Florești cu aproape 200 000 de garnituri anvelope față de anul precedent.

Pentru asigurarea realizării și depășirii planului pe acest an s-au luat măsuri ca în cadrul dezbaterii sarcinilor de plan pe anul 1971 în întreprinderi cu toți salariații, să se mobilizeze rezerve și resurse suplimentare care să contribuie la majorarea producției, reducerea importurilor, punerea în funcțiune la termen și înainte de termen a investițiilor, diminuarea cheltuielilor de producție, astfel încît să sporească contribuția fiecărei unități la ridicarea calitativă a întregii activități economice. De asemenea, se va urmări îmbunătățirea calității produselor, precum și reducerea termenelor de realizare a parametrilor tehnico-economici proiectați.

Prevederile de dezvoltare ale industriei chimice în cincinalul 1971—1975, îi asigură în continuare unul dintre cele mai înalte ritmuri de dezvoltare a ramurilor industriale și oglindesc rolul deosebit pe care îl are în dezvoltarea economiei naționale. Realizarea acestora depinde în mare măsură de felul în care vor fi realizate sarcinile pe anul 1971, an de început al viitorului cincinal.

Producția valorică a industriei chimice, reprezentînd în anul viitor circa 10,7% din întreaga producție industrială a țării și o creștere de 12% față de planul din acest an, va aduce o contribuție sporită la asigurarea bazei de materii prime a celorlalte ramuri industriale, la intensificarea procesului de chimizare a industriei și agriculturii și la creșterea exportului de produse românești.

Pentru mărirea eficienței economice a întregii activități din industria chimică, planul pentru anul 1971, prevede sarcini sporite privind creșterea productivității muncii, al cărei nivel va fi cu 11,7% mai mare decît planul pe anul 1970. De asemenea, se prevede și o reducere a cheltuielilor pentru 1 000 lei producție marfă cu 7% față de nivelul planificat pe 1970.

Comparativ cu anul acesta, în anul viitor se vor realiza cu peste 32% mai multe îngrășăminte chimice, cu 42% biostimulatori, cu 16% per total materiale plastice și rășini sintetice din care la principalele sortimente PVC și polietilenă cu 29 respectiv 15%, cu aproape 30% fire și fibre chimice, cu peste 10% coloranți, cu circa 12% mai mult cauciuc sintetic și altele.

Alte produse importante pentru celelalte ramuri ale economiei naționale, cît și pentru export se înscriu, de asemenea, cu creșteri substanțiale de producție față de 1970, creșteri variind între 6 și 15% la produse, ca: lacuri și vopsele, detergenți, anvelope, folii, saci și pungi din polietilenă, granule din P.V.C. pentru industria electrotehnică, acid sulfuric și altele.

Volumul exportului de produse chimice în anul viitor va fi cu circa 15% mai mare decît planul din acest an, creștere ce se realizează în special prin majorarea exportului la unele produse, ca: îngrășăminte cu azot, materiale plastice, fibre polinitrilacrilice, carbid, lacuri și vopsele, negru de fum, cauciuc sintetic, medicamente.

Ținînd seama de extinderea legăturilor economice și de potențialul economic mărit al țării noastre, în structura exportului se urmărește creșterea ponderii produselor cu un grad mai înalt de prelucrare și pentru care există condiții favorabile de fabricare și posibilități avantajoase de desfacere pe piața externă.

Pentru asigurarea nivelelor de producție prevăzute pentru anul 1971, precum și pentru crearea condițiilor îndeplinirii programului de dezvoltare pe anii următori, un rol deosebit îl are activitatea de investiții. În anul 1971 urmează să se rezerve un volum de investiții mai mare decît în 1970 cu 59% la total, cu 56% la construcții-montaj, ceea ce va asigura punerea în funcțiune a unui număr de 52 de capacități noi de producție și începerea lucrărilor la 58 de obiective care vor intra în funcțiune în anii următori.

O contribuție însemnată în realizarea sarcinilor imediate și a celor legate de dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice o reprezintă activitatea de cercetare științifică. Perfecționarea cercetării potrivit marilor cerințe actuale, subliniate pregnant în dezbaterile Plenarei C.C. al P.C.R. din decembrie 1969, va fi hotărîtoare în progresul necontenit al industriei chimice.

Cele 204 teme cuprinse în planul de cercetare a Ministerului Industriei Chimice în acest an, din care 58 de probleme nominalizate prin planul de stat urmăresc în primul rînd asigurarea tehnologiilor necesare pentru obiectivele prevăzute a se realiza în cincinalul următor. Printre temele de cercetare abordate, unele se referă la asimilarea de tehnologii pentru produse de mic tonaj, auxiliari și catalizatori, satisfacerea necesarului intern, crearea de disponibilități și pentru export.

De altfel, programul pentru asimilarea în fabricație în cursul anului 1971 a unui număr de 66 de produse auxiliare și de mic tonaj, va permite satisfacerea cererilor determinate atît de dezvoltarea industriei chimice de bază, cît și de introducerea tehnicii noi în celelalte ramuri ale industriei, cu efecte favorabile asupra reducerii importurilor.

Sarcinile sporite ce revin industriei chimice în anul 1970, precum și în 1971 — primul an al viitorului cincinal — cer o concentrare și mai mare a eforturilor tuturor lucrătorilor industriei chimice în vederea îndeplinirii în mod exemplar a sarcinilor de mare răspundere ce le stau în față în această perioadă.

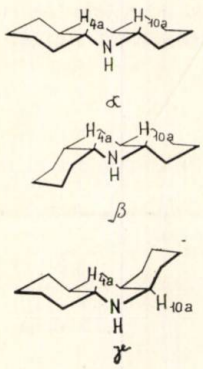
Realizările obținute pînă în prezent, experiența organizatorică dobîndită de către lucrătorii din centrale, grupuri industriale, institute de cercetări și proiectări, precum și din fiecare întreprindere în parte, dovedesc că există capacitate tehnică de a îndeplini sarcini din ce în ce mai mari și mai complexe, corespunzător cu cerințele de dezvoltare a economiei naționale, ale cărei obiective sînt cuprinse în Directivele celui de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român.

N. Bărbulescu şi F. Potmischil

OBŢINEREA ŞI STUDIUL HIDROACRIDINELOR. V*

SPECTRELE DE R.M.N. ALE UNOR NITROZAMINE ŞI AMIDE ÎMPIEDICATE STERIC, DERIVATE DE LA α-, β- ŞI γ-PERHIDROACRIDINĂ

Fenomenele de împiedicare sterică constatate la N-nitrozo- şi N-acilderivaţii unor 2-alchil- şi 2,6-dialchilpiperidine au determinat examinarea din acest punct de vedere a unor derivaţi similari de la trei perhidroacridine stereoizomere, α, β şi γ, întrucît era de prevăzut ca împiedicarea sterică să aibă consecinţe interesante asupra conformaţiei şi configuraţiei acestora.



Din spectrele de R.M.N. ale derivaţilor N-nitrozaţi, N-formilaţi, N-acetilaţi şi N-benzoilaţi ai celor trei perhidroacridine reiese că în toţi aceşti compuşi există împiedicare sterică, determinînd — în funcţie de configuraţia perhidroacridinei de la care derivă — fie o configuraţie anormală a grupării amidice, fie o conformaţie anormală a scheletului perhidroacridinic. Întrucît interpretarea spectrelor se bazează pe o serie de date din literatură, stabilite cu ocazia studiilor de R.M.N. efectuate asupra unor N-nitrozo- şi N-acilderivaţi din seria piperidinei şi perhidrochinolinei [1—10], în cele ce urmează se vor prezenta mai întîi aceste date şi apoi, pe baza lor, vor fi discutate spectrele derivaţilor perhidroacridinici, care constitue obiectul lucrării de faţă.

1. Scurtă introducere în spectroscopia de R.M.N. a N-nitrozo- şi N-acilpiperidinelor

1.1. *Anizotropia diamagnetică a grupelor N-nitrozo şi N-acil*

Cea mai recentă reprezentare calitativă a efectului de ecranare la distanţă a grupei N-nitrozo (fig. 1) a fost dată de Chow şi Colón [1]. Conurile de ecranare (+) ale legăturii C — N şi ale legăturilor parţial duble N=N şi N=O sînt considerate ca fiind

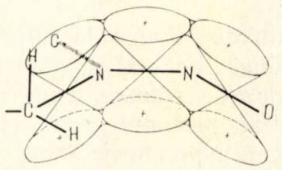
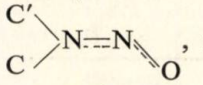
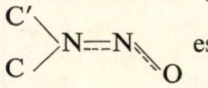


Fig. 1. Anizotropia diamagnetică a grupei N-nitrozo.

contopite, formînd o zonă de ecranare semicirculară, extinsă deasupra şi dedesubtul planului  , mediul fiind mai puternic ecranat în partea situată „*sin*" faţă de atomul de oxigen, decît în cea situată „*anti*". Zona conţinută în planul  este dezecranată. Şi aici, dezecranarea este mai intensă în partea dinspre atomul de oxigen decît în partea opusă, dar diferenţa este apreciabil mai mică decît în zona ecranată.

Datorită caracterului parţial dublu al legăturii N=NO, rotaţia în jurul acesteia este încetinită suficient de mult, încît prin spectrele de R.M.N. ale nitrozaminelor să poată fi pusă în evidenţă — chiar la temperaturi relativ ridicate — existenţa izomerilor de configuraţie de tip „*sin — anti*".

Pentru anizotropia diamagnetică a grupelor N-acil, din punct de vedere calitativ, se aplică întocmai cele arătate pentru grupa N-nitrozo.

1.2. *Deplasările chimice ale protonilor din poziţiile 2 şi 6 în N-nitrozo şi N-acilpiperidine*

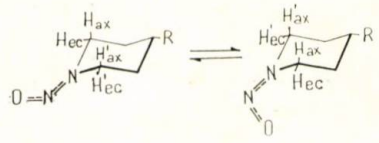
În spectrul de R.M.N. al piperidinei, la temperatură normală, datorită inversiei rapide a configuraţiei, toţi cei patru protoni din poziţiile 2 şi 6 apar sub forma unui semnal comun, centrat la 2,69 δ [2].

La N-nitrozopiperidină, ca urmare a izomeriei „*sin — anti*", cei patru protoni dau naştere la două semnale distincte: cei doi protoni „*sin*" apar la 3,68 δ, iar ceilalţi doi, „*anti*", la 4,16 δ [1].

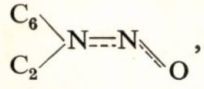
La N-nitrozoderivaţii piperidinelor fixate conformaţional (de exemplu, printr-un substituent voluminos) spectrul se complică şi mai mult, întrucît, pe

* *Nota IV:* Bărbulescu, N. şi Potmischil, F. În: Liebigs Ann. Chem., 1970.

lîngă deosebirea dintre protonii „*sin*" şi „*anti*", intervine şi diferenţierea protonilor ecuatoriali de cei axiali:

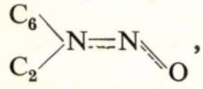


— protonii ecuatoriali, apr ape coplanari cu planul



, se găsesc în zona de dezecranare a grupei N-nitrozo şi apar la valori mai mici ale cîmpului, în majoritatea cazurilor protonul „*sin*" (H_{ec}) fiind ceva mai dezecranat decît protonul „*anti*" (H'_{ec});

— protonii axiali, orientaţi în afara planului



, se găsesc în zona de ecranare a grupării N-nitrozo şi apar la valori mai mari ale cîmpului, protonul „*sin*" (H_{ax}), orientat în interiorul zonei semicirculare de ecranare, fiind ecranat apreciabil mai puternic decît protonul „*anti*" (H'_{ax}).

Prin urmare, la piperidinele fixate conformaţional, cei patru protoni din poziţiile 2 şi 6 dau naştere, în majoritatea cazurilor, la patru semnale distincte*, deplasate în următoarea ordine: H_{ec}, H'_{ec}, H'_{ax} şi H_{ax} (de la cîmp mai slab spre cîmp mai intens). Această ordine a deplasărilor chimice a fost confirmată şi prin experienţe de decuplare de spin.

La N-acilpiperidinele fixate conformaţional, semnalele celor patru protoni din poziţiile 2 şi 6 apar în aceeaşi ordine ca şi la N-nitrozoderivaţi.

În tabela 1 sînt date domeniile în limitele cărora apar semnalele corespunzătoare celor patru protoni din poziţiile 2 şi 6 în N-nitrozo- şi N-acilpiperidine, la temperatură normală.

1.3. *Efecte de solvent*

La nitrozaminele dizolvate în benzen, semnalele protonilor învecinaţi cu atomul de azot aminic apar deplasate spre cîmp mai intens, comparativ cu poziţiile aceloraşi semnale înregistrate în tetraclorură de carbon sau deuterocloroform. Această deplasare ($\Delta\delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$) este mai accentuată la protonii „*anti*" decît la protonii „*sin*" [7] şi, totodată, la N-nitrozopiperidine, mai accentuată la protonii „*anti*"-axiali decît la cei „*anti*"-ecuatoriali [8]. Valoarea $\Delta\delta$ depinde, în acelaşi timp, şi de natura atomului de carbon (secundar sau terţiar) de care este legat protonul respectiv. În tabela 2 sînt date limitele valorilor $\Delta\delta$ pentru diferitele tipuri de protoni, stabilite prin examinarea unui număr mai mare de nitrozamine.

Tabela 1

DOMENIILE DEPLASĂRILOR CHIMICE (δ p.p.m.) ALE PROTONILOR DIN POZIŢIILE 2 şi 6 ÎN N-NITROZO- ŞI N-ACILPIPERIDINE, LA TEMPERATURĂ NORMALĂ

Derivaţi	Ecuatoriali		Axiali		Bibliografie
	„*sin*"	„*anti*"	„*anti*"	„*sin*"	
N-nitrozo	5,10—4,55	4,73—4,55	3,69—3,32	2,72—2,33	[1]
N-acetil	4,70—4,40	4,00—3,60	3,20—3,03	2,57—2,50	[3, 4, 5]
N-benzoil*	4,53—4,02		3,38—2,57		[3, 6]

* La N-benzoilpiperidine bariera de energie a rotaţiei în jurul legăturii N—COC_6H_5 este probabil mai joasă decît la N-nitrozo- şi N-acetilpiperidine deoarece la temperatură normală nu s-au obţinut semnale corespunzătoare unor perechi de protoni „*sin* — *anti*" [3]. Doar la —20°C, semnalul protonilor ecuatoriali din 1-benzoil-4-t-butilpiperidină (la temperatura camerei 4,26 δ) a fost scindat în două semnale, corespunzînd protonului „sin" (4,80 δ) şi, respectiv, „*anti*" (3,82 δ) [6].

Tabela 2

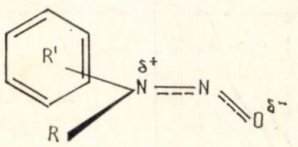
LIMITELE VALORILOR Δδ PENTRU PROTONII ÎNVECINAŢI CU ATOMUL DE AZOT AMINIC DIN NITROZAMINE

Tipul protonului	Δδ, p.p.m.				Bibliografie
	„*sin*"		„*anti*"		
—CH<	0,04—0,15		0,31—0,51		[7]
—CH_2—	0,24—0,43		0,41—0,64		[7]
—CH_2—	axial	ecuatorial	axial	ecuatorial	[1]
	0,04—0,51	(—0,06)—0,03	0,45—0,64	0,19—0,27	

* Uneori, mai rar, se pot distinge numai trei semnale, datorită suprapunerii parţiale a semnalelor H_{ec} şi H'_{ec}.

Această deplasare preferenţială spre cîmp mai intens a protonilor „*anti*", în soluţie benzenică, a fost

interpretată printr-o asociere stereospecifică a nucleului benzenic cu grupa N-nitrozo, electronii π ai benzenului fiind atraşi de sarcina pozitivă a atomului de azot aminic şi respinşi de sarcina negativă a atomului de oxigen [7]:

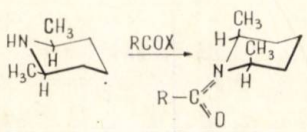


Un efect analog al benzenului s-a constatat şi la N-acilamine, interpretarea fiind şi ea analogă [9, 10].

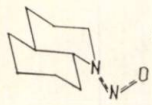
Acest efect de solvent este foarte util în studiile conformaţionale prin R.M.N., la amine secundare heterociclice, deoarece permite, de multe ori, separarea a două semnale ce apar suprapuse în tetraclorură de carbon (sau alţi solvenţi) şi constituie totodată un mijloc de verificare a corectitudinii atribuirii configuraţiilor protonilor „*sin*" şi „*anti*".

1.4. *Împiedicări sterice*

La N-acil- şi N-nitrozoderivaţii piperidinelor 2- şi 6- substituite are loc o împiedicare sterică între C-substituenţi şi grupa „acil" sau „nitrozo". Această împiedicare determină, după cum s-a constatat prin spectroscopie de R.M.N., o configuraţie anormală a C-substituenţilor (dacă ciclul piperidinic este mobil) sau o configuraţie anormală a grupei N-acil, respectiv N-nitrozo (dacă ciclul piperidinic este rigid). Astfel, în 2-metil- şi 2,6-dimetilpiperidină configuraţia preferenţială a grupelor metil este ecuatorială, pe cînd în derivaţii N-acilaţi ai acestora (de exemplu 1-acetil-2-metilpiperidină [4], 1-acetil-2,6-dimetilpiperidină, 1-benzoil-2-metilpiperidină şi 1-benzoil-2,6-dimetilpiperidină [3]) grupele metil au configuraţie axială:



La N-nitrozo-*trans*-decahidrochinolină, unde inversiunea configuraţiei nu este permisă de rigiditatea joncţiunii „*trans*", grupa N-nitrozo este aceea care adoptă o configuraţie constrînsă, exclusiv „*anti*" faţă de grupa metilen C-8, datorită interferenţei sterice cu aceasta [1]:



2. Spectrele de R.M.N. ale N-nitrozoderivaţilor şi ale unor N-acilderivaţi ai α-, β- şi γ-perhidroacridinei

Pentru a evidenţia efectele care se datoresc deosebirilor de configuraţie a scheletului perhidroacridinic, izomerii α, β şi γ cu acelaşi substituent la atomul de azot vor fi prezentaţi grupaţi. Deoarece este, însă, necesar să se evidenţieze şi modificările ce survin la acelaşi stereoizomer al perhidroacridinei prin schimbarea substituentului de la atomul de azot, în tabela 3 se dau deplasările chimice ale protonilor H_{4a} şi H_{10a}, în funcţie de natura substituentului şi a solventului.

Dacă nu se menţionează alt solvent şi alt semnal de referinţă, deplasările chimice indicate în text sînt cele corespunzătoare spectrului înregistrat în soluţie de CCl_4, avînd ca referinţă TMS intern.

2.1. *Derivaţii N-nitrozaţi*

2.1.1. N-Nitrozo-α-perhidroacridina

În urma celor arătate cu privire la configuraţia N-nitrozo-*trans*-decahidrochinolinei, este de aşteptat ca la nitrozamina α-perhidroacridinei atomii —N=O să fie situaţi în afara planului $\begin{matrix}C_{4a}\\C_{10a}\end{matrix}\!\!>\!N$, datorită interferenţei sterice în ambele părţi, cu grupele metilen C-4 şi C-5. Acest fapt este confirmat de spectrul de R.M.N. (fig. 2). În spectru se distinge un multiplet centrat la 2,92 δ (2H), care trebuie atribuit protonilor H_{4a} şi H_{10a} şi un multiplet centrat la 2,33 δ (4H), care trebuie atribuit celor două perechi de protoni metilenici de la C-4 şi C-5.

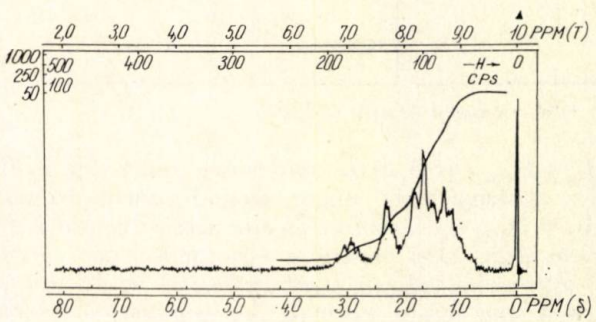


Fig. 2. Spectrul de R.M.N. al N-nitrozo-α-perhidroacridinei (60 Mc, în CCl_4 cu TMS intern).

O configuraţie normală a grupei N-nitrozo, cu atomii $\begin{matrix}C_{4a}\\C_{10a}\end{matrix}\!\!>\!N{=}N{=}O$ coplanari, presupune apariţia protonilor H_{4a} şi H_{10a} ca o pereche „*sin-anti*", primul la aproximativ 2,0—2,3 δ şi celălalt la 3,32 δ*. Din deplasarea identică a acestor protoni reiese însă că grupa N-nitrozo este situată simetric faţă de aceştia, adică atomii N — NO sînt conţinuţi în planul de simetrie al scheletului perhidroacridinic. În acest caz, atomii $\begin{matrix}C_{4a}\\C_{10a}\end{matrix}\!\!>\!N{-}N{=}O$ nefiind coplanari conjugarea electronilor neparticipanţi ai atomului de azot aminic cu electronii π ai dublei legături N = O nu poate avea loc, rezultînd că atomul de azot aminic este hibridizat tetraedric. Spectrul nu permite însă să se precizeze configuraţia legăturii N — N.

O altă problemă la care, de asemenea, nu se poate da un răspuns cert, o constituie orientarea atomului de oxigen, care poate fi de aceeaşi parte cu protonii

* La N-nitrozo-*trans*-decahidrochinolină protonii axiali „*sin*" şi „*anti*" apar la 2,37 şi respectiv 3,32 δ [1].

Tabela 3

DEPLASĂRILE CHIMICE (δ p.p.m.) ŞI VALORILE $\Delta\delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$, RESPECTIV, $\delta_{CDCl_3} - \delta_{C_6H_6}$, PENTRU PROTONII H_{4a} ŞI H_{10a} DIN N-NITROZO- ŞI UNII N-ACILDERIVAŢI AI α-, β- şi γ-PERHIDROACRIDINEI

Stereoizomer	N-substituent	H_{4a}				H_{10a}			
		CCl_4	$CDCl_3$	C_6H_6	Δ δ	CCl_4	$CDCl_3$	C_6H_6	Δ δ
α-	nitrozo-	2,92	—	—	—	2,92	—	—	—
	formil-	*	—	—	—	*	—	—	—
	acetil-	—	3,05	—	—	—	3,05	—	—
	benzoil-	2,62	—	—	—	2,62	—	—	—
β-	nitrozo-	4,28	—	4,42	—0,14	3,68	—	3,36	0,32
	formil-	3,75	—	—	—	3,15	—	—	—
	acetil-	—	3,78	3,58	0,20	—	3,29	3,38	—0,09
	benzoil-	≈3,45	—	—	—	≈3,45	—	—	—
γ-	nitrozo-	3,37	—	—	—	5,06	—	—	—
	formil-	2,91	—	—	—	4,53	—	—	—
	acetil-	2,75	—	2,82	—0,07	3,85	—	3,59	0,26
	benzoil-	2,88	—	—	—	3,63	—	—	—

* Nu se detaşează de restul protonilor.

H_{4a} şi H_{10a} (fig. 3, *a*) sau spre partea opusă (fig. 3, *b*); din existenţa unui singur semnal pentru protonii H_{4a} şi H_{10a} reiese doar că ea este aceeaşi pentru toate moleculele. Deşi repartiţia electronilor unei grupe N-nitrozo împiedicate steric trebuie să fie diferită de cea a unei grupe normale, cu configuraţie plană, este posibil ca interacţiunea cu moleculele de benzen

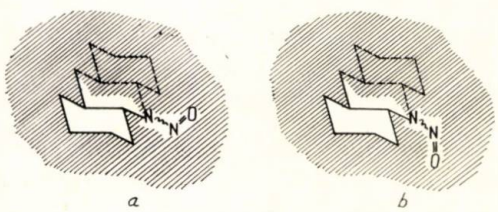


Fig. 3. Cele două configuraţii posibile ale N-nitrozo-α-perhidroacridinei.

să fie totuşi asemănătoare, adică molecula de benzen să fie respinsă de către atomul de oxigen. În această ipoteză, ar fi de preferat structura „*b*" (fig. 3), deoarece în benzen semnalul protonilor H_{4a} şi H_{10a} este puternic deplasat spre cîmp mai intens, suprapunîndu-se cu multipletul celor patru protoni de la C-4 şi C-5.

2.1.2. N-Nitrozo-β-perhidroacridina

În spectrul N-nitrozo-β-perhidroacridinei (fig. 4) apar trei semnale distincte: un dublet ($J \cong 11$ cps) centrat la 4,28 δ (1H) şi două multiplete centrate la 3,68 δ (1H) şi, respectiv 2,90 δ (1H).

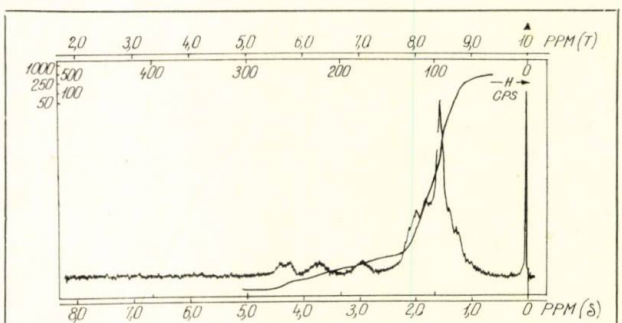
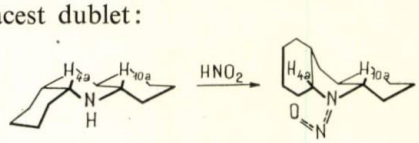


Fig. 4. Spectrul de R.M.N. al N-nitrozo-β-perhidroacridinei (60 Mc, în CCl_4, cu TMS intern).

Deşi în spectrul β-perhidroacridinei nesubstituite H_{4a} apare ca singlet şi H_{10a} ca multiplet [11], nu există nici un dubiu că dubletul de la 4,28 δ aparţine unuia dintre aceşti doi protoni vecini cu atomul de azot; rămîne deci de stabilit căruia dintre ei i se poate atribui acest dublet:

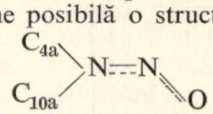


— multiplicitatea semnalului protonului H_{10a} nu se poate modifica în nici o împrejurare, datorită rigidităţii joncţiunii „*trans*" de care aparţine;

— protonul H_{4a}, însă, care în β-perhidroacridina nesubstituită este axial pe ciclul piperidinic şi ecua-

* Deoarece nu poate avea loc şi inversia joncţiunii „*trans*", inversia joncţiunii „*cis*" singură duce la conformaţia „baie torsionată" a ciclului piperidinic.

torial pe cel ciclohexanic, prin inversia joncțiunii „*cis*" ar deveni „boat"-ecuatorial* pe ciclul piperidinic și axial pe cel ciclohexanic, îndeplinind condițiile sterice pentru a avea ca semnal un dublet.

Ipoteza inversiunii configurației joncțiunii „*cis*" a β-perhidroacridinei, prin N-nitrozare, este susținută și de deplasarea dubletului la 4,28 δ, care — după cum reiese din tabela 1 — este mult mai compatibilă cu un proton ecuatorial față de ciclul piperidinic decît cu unul axial. În sfîrșit, această inversie a configurației era de prevăzut din considerentele de împiedicare sterică prezentate în partea introductivă, întrucît prin ea devine posibilă o structură a grupei N-nitrozo cu atomii  coplanari.

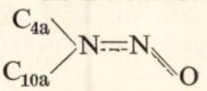
Multipletul de la 3,68 δ trebuie atribuit protonului H_{10a}, această atribuire concordînd atît cu poziția, cît și cu multiplicitatea semnalului.

Din faptul că atît pentru protonul H_{4a}, cît și pentru H_{10a} apare numai cîte un singur semnal, reiese că N-nitrozo-β-perhidroacridina prezintă un singur izomer de configurație. Pe baza celor stabilite pentru N-nitrozo-*trans*-decahidrochinolină și N-nitrozo-α-perhidroacridină, este evident că acest izomer trebuie să fie cel cu atomul de oxigen orientat „*sin*" față de protonul H_{4a}. Poziția semnalului acestui proton n-ar fi o dovadă în acest sens, dar, în schimb, poziția semnalului protonului H_{10a} corespunde bine unui proton „*anti*"-axial, după cum și deplasările semnalelor protonilor H_{4a} și H_{10a} în benzen: 4,42 δ ($\Delta\delta$ =—0,14 p.p.m.) și, respectiv, 3,36 δ ($\Delta\delta$= 0,32 p.p.m.), corespund unui proton „*sin*"-ecuatorial și, respectiv, unui proton „anti"-axial.

Multipletul de la 2,90 δ aparține probabil unuia dintre protonii metilenici de la C-5 (sau, mai puțin probabil, C-4).

Conformația și configurația stabilite astfel pentru N-nitrozo-β-perhidroacridină se confirmă și cu ajutorul calotelor Stuart-Briegleb.

2.1.3. N-Nitrozo-γ-perhidroacridina

În nitrozamina γ-perhidroacridinei atomii grupei  pot fi coplanari, fără a fi necesară modificarea conformației scheletului perhidroacridinic. Fiind împiedicată într-una din părți de către grupa metilen C-4, grupa N-nitrozo este însă constrînsă la o configurație exclusiv „*anti*" față de H_{4a}. Aceste amănunte referitoare la conformație și configurație, putînd fi de altfel prevăzute, rezultă din datele spectrului de R.M.N. al nitrozaminei (fig. 5).

Unicul semnal al protonului H_{10a} are aceeași multiplicitate ca și în spectrul γ-perhidroacridinei nesubstituite [12] (dublet, J ≅ 10 cps, ale cărui ramuri sînt scindate în cîte un multiplet), de unde reiese că scheletul perhidroacridinic are aceeași conformație ca și cel al perhidroacridinei nesubstituite. Poziția sa, la 5,06 δ, concordă, de asemenea bine cu această interpretare, corespunzînd protonilor „*sin*" ecuatoriali.

Protonul H_{4a} apare tot sub forma unui singur semnal (multiplet), centrat la 3,37 δ, poziție corespunzătoare protonilor „*anti*"-axiali.

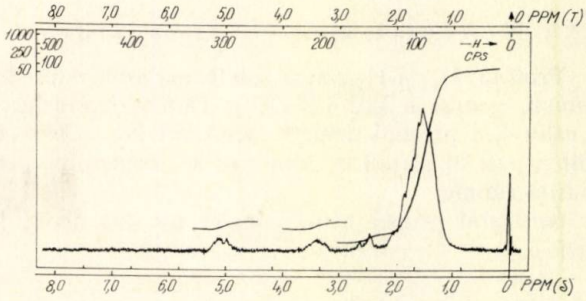


Fig. 5. Spectrul de R.M.N. al N-nitrozo-γ-perhidroacridinei (60 Mc, în CCl_4 cu TMS intern).

În spectru se mai distinge un dublet (1H, J ≅ 11 cps) centrat la 2,53 δ, care aparține probabil protonului ecuatorial de la C-4 (sau, mai puțin probabil, C-5).

2.2. *Derivații N-formilați*

Din punct de vedere calitativ, spectrele N-formilperhidroacridinelor se aseamănă cu cele ale N-nitrozoperhidroacridinelor, indicînd o conformație și configurație similare. Acest fapt nu este deloc surprinzător, deoarece volumele grupelor N-nitrozo și N-formil sînt asemănătoare.

2.2.1. N-Formil-α-perhidroacridina

Singurul semnal distinct în spectrul N-formil-α-perhidroacridinei este singletul ascuțit al protonului N—CHO, de la 8,13 δ. Deplasarea chimică a protonilor H_{4a} și H_{10a} este sub 2,60 δ și nu poate fi precizată din cauza suprapunerii cu semnalele celorlalți protoni ai moleculei.

Pentru acest compus se propune o configurație similară cu aceea a N-nitrozo-α-perhidroacridinei, adică cu atomii N—CHO conținuți în planul de simetrie al scheletului perhidroacridinic.

2.2.2. N-Formil-β-perhidroacridina

La N-formil-β-perhidroacridină protonul N—CHO este deplasat la 8,17 δ. Semnalele corespunzătoare protonilor H_{4a} și H_{10a} apar la 3,75 și, respectiv, 3,15 δ. Un dublet (J = 10 cps) situat la 2,53 δ provine probabil (ca și multipletul de la 2,90 δ din spectrul N-nitrozo-β-perhidroacridinei) de la unul dintre protonii metilenici de la C-5.

Din aceste date ale spectrului reiese că N-formil-β-perhidroacridina are o conformație și configurație similare cu cele ale N-nitrozo-β-perhidroacridinei.

2.2.3. N-Formil-γ-perhidroacridina

La N-formil-γ-perhidroacridină protonul N—CHO este deplasat la 8,06 δ. Pentru protonii H_{10a} și H_{4a} apare cîte un singur semnal la 4,53 și, respectiv, 2,91 δ.

Conform acestui spectru, conformația și configurația compusului sînt similare cu acelea ale N-nitrozo-γ-perhidroacridinei.

2.3. *Derivații N-acetilați*

2.3.1. N-Acetil-α-perhidroacridina

Protonii H_{4a} și H_{10a} apar sub forma unui multiplet comun, centrat la 3,05 δ ($CDCl_3$). Deplasarea identică a celor doi protoni denotă că atomii N — CO — C sînt situați în planul de simetrie al scheletului perhidroacridinic.

Semnalul grupei metil (singlet ascuțit) apare la 2,15 δ.

2.3.2. N-Acetil-β-perhidroacridina

Semnalele protonilor H_{4a} și H_{10a} apar ambele sub formă de multiplet, fiind centrate la 3,78 și, respectiv, 3,29 δ ($CDCl_3$). Din multiplicitatea semnalului H_{4a} reiese că și în N-acetil-β-perhidroacridină ciclul piperidinic are o conformație de „baie torsionată". Singletul ascuțit al grupei metil este situat la 2,07 δ.

În afară de aceste semnale mai este distinct un dublet (J ≅ 12 cps) centrat la 2,52 δ, care aparține probabil protonului ecuatorial de la C-5 sau C-4.

În comparație cu derivații N-nitrozați și N-formilați, problema configurației grupei N—CO—CH_3 este mult complicată prin prezența grupei metil, ale cărei necesități sterice depășesc pe acelea ale grupei carbonil. Din modelul molecular construit cu ajutorul calotelor Stuart-Briegleb reiese că, dacă atomii C_{4a}>N—CO—CH_3 (C_{10a}) ar fi coplanari, cu toate că atomul de oxigen carbonilic ar avea spațiu suficient înspre H_{4a}, grupa metil ar fi însă puternic împiedicată de grupa metilen C-5 din partea opusă, de unde rezultă că poziția grupei $COCH_3$ trebuie să fie în afara planului C_{4a}>N (C_{10a}). Faptul că grupa C_{4a}>N—$COCH_3$ (C_{10a}) are, în orice caz, o configurație deosebită de aceea a grupelor C_{4a}>N—NO (C_{10a}) și C_{4a}>N—CHO (C_{10a}) îl indică și comportarea semnalelor H_{4a} și H_{10a} la înlocuirea deuterocloroformului cu benzen, care este inversă decît la N-nitrozoderivat (pentru comparație, tabela 3): H_{4a} este deplasat la circa 3,58 δ (Δδ = 0,2 p.p.m.), suprapunîndu-se parțial cu H_{10a} care este deplasat la 3,38 δ (Δδ = — 0,09 p.p.m.). Concluzia care reiese din acest efect de solvent este aceea că grupa metil este orientată „*sin*" față de H_{4a}, iar atomul de oxigen „*sin*" față de H_{10a}.

2.3.3. N-Acetil-γ-perhidroacridina

În spectrul acestui compus, H_{10a} apare ca dublet (J ≅ 12 cps) centrat la 3,85 δ, ale cărui ramuri sînt scindate în cîte un triplet (J ≅ 4 cps); H_{4a} apare sub formă de multiplet centrat la 2,75 δ. Protonii metilici apar la 2,00 δ sub forma unui singlet ascuțit.

Din multiplicitățile acestor semnale reiese că scheletul perhidroacridinic are aceeași conformație ca și scheletul perhidroacridinei nesubstituite.

În soluție benzenică H_{10a} fiind deplasat la 3,59 δ (Δδ = 0,26 p.p.m.), iar H_{4a} la 2,82 δ (Δδ = — 0,07 p.p.m.), înseamnă că, la fel ca și la N-acetil-β-perhidroacridină, atomul de oxigen amidic este orientat invers decît la N-nitrozo- și N-formilderivat, adică „*anti*" față de H_{10a}.

2.4. *Derivații N-benzoilați*

2.4.1. N-Benzoil-α-perhidroacridina

În spectrul N-benzoil-α-perhidroacridinei (fig. 6), protonii H_{4a} și H_{10a} apar tot sub forma unui multiplet comun, centrat la 2,62 δ. Scindarea puternică a protonilor fenilici (protonii *o*- și *o'*- ca multiplet centrat la 7,83 δ, iar protonii *m*-, *m'*- și *p*-, ca multiplet centrat la 7,33 δ) arată că gruparea carbonil este conjugată cu nucleul aromatic.

Din aceste date ale spectrului rezultă că atomii N—CO—C_6H_5 sînt coplanari și conținuți în planul de simetrie al scheletului perhidroacridinic.

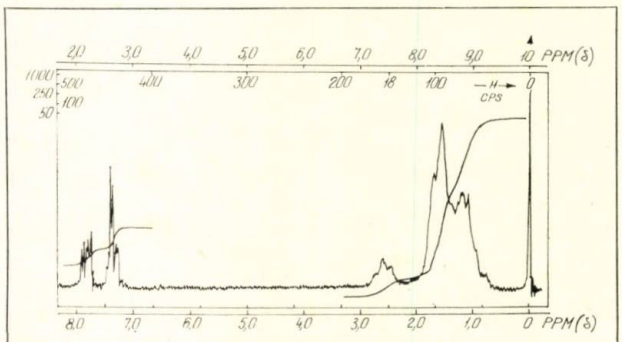


Fig. 6. Spectrul de R.M.N. al N-benzoil-α-perhidroacridinei (60 Mc, în CCl_4 cu TMS intern).

2.4.2. N-Benzoil-β-perhidroacridina

În spectrul N-benzoil-β-perhidroacridinei (fig. 7) multiplicitatea semnalului protonului H_{4a} nu poate fi stabilită, deoarece el apare suprapus cu semnalul protonului H_{10a}, sub forma unui multiplet complicat centrat la 3,45 δ. Ele nu se separă suficient nici în soluție benzenică, unde apar tot sub forma unui multiplet, la fel de complicat, centrat la 3,61 δ (referință semnalul benzenului, Δδ = — 0,16 p.p.m.).

Din aceste date nu se pot trage concluzii asupra conformației și configurației acestui compus. Spectrul permite însă stabilirea unui fapt interesant cu privire

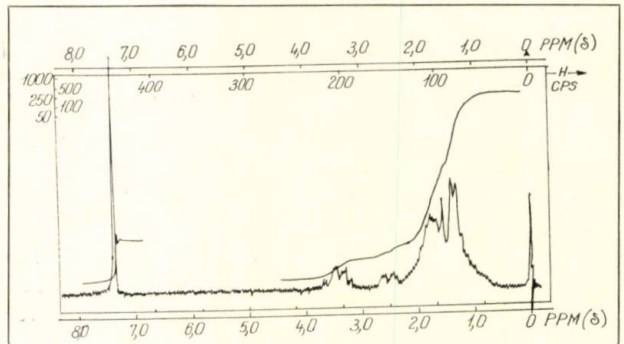


Fig. 7. Spectrul de R.M.N. al N-benzoil-β-perhidroacridinei (60 Mc, în CCl_4 cu TMS intern).

la poziția relativă dintre grupa carbonil și nucleul benzenic: echivalența protonilor aromatici (singlet ascuțit la 7,41 δ) arată că legătura C = O se găsește în planul perpendicular pe planul nucleului benzenic, de unde reiese că radicalul benzoil este puternic împiedicat steric.

Spectrul mai prezintă un dublet (J ≅ 11 cps) centrat la 2,55 δ, care aparține probabil unuia dintre protonii ecuatoriali de la C-5 sau C-4.

2.4.3. N-Benzoil-γ-perhidroacridina

În spectrul N-benzoil-γ-perhidroacridinei (fig. 8) protonul H_{10a} apare ca dublet (J ≅ 11 cps) centrat la 3,63 δ, ale cărui ramuri sînt scindate suplimentar în cîte un triplet (J ≅ 4 cps); protonul H_{4a} apare ca multiplet centrat la 2,88 δ.

Din aceste multiplicități rezultă că scheletul perhidroacridinic are aceeași conformație ca și scheletul perhidroacridinei nesubstituite.

Scindarea slabă a semnalului protonilor aromatici (multiplet îngust centrat la 7,39 δ) denotă o structură a radicalului benzoil apropiată de aceea din N-benzoil-β-perhidroacridină.

Partea experimentală

Spectrele de R.M.N. au fost înregistrate cu un aparat „Varian A — 60 A"*.

Sinteza nitrozaminelor α- și β-perhidroacridinei a fost descrisă într-o lucrare anterioară [13], iar N-nitrozo-γ-perhidroacridina s-a obținut în mod similar.

* Spectrele au fost înregistrate de cercetătorul F. Chiraleu, de la Centrul de Chimie Organică al Academiei R.S.R.

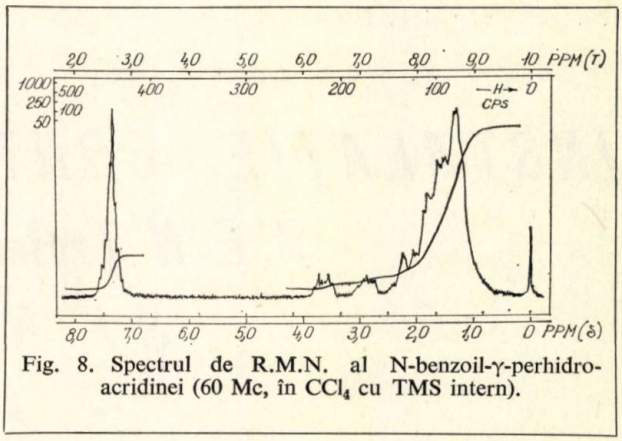
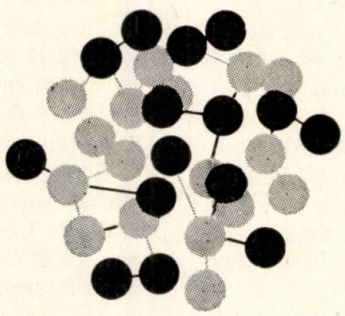


Fig. 8. Spectrul de R.M.N. al N-benzoil-γ-perhidroacridinei (60 Mc, în CCl_4 cu TMS intern).

Sinteza derivaților N-acilați ai α-, β- și γ-perhidroacridinei a fost descrisă, de asemenea, într-o lucrare anterioară [14].

Bibliografie

1. Chow, Y. L. și Colón, C. J., În: Canad. J. Chem., **46**, 1968, p. 2 827.
2. Booth, H. și Little, J. H. În: Tetrahedron, **23**, 1967, p. 291.
3. Johnson, R. A. În: J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 3 627.
4. Paulsen, H. și Todt, K. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 3 385.
5. Lynch, D. M. și Cole, W. În: J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 3 337.
6. House, H. O., Tefertiller, B. A. și Pitt, C. G. În: J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 1 073.
7. Karabatsos, G. J. și Taller, R. A. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 4 373.
8. Chow, Y. L. și Feser, M. M. În: Chem. Commun., 1967, p. 239.
9. La Planche, L. A. și Rogers, M. T. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 3 728.
10. La Planche, L. A. și Rogers, M. T. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 337.
11. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Tetrahedron Letters, 1969, p. 2 309.
12. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Tetrahedron Letters. 1969, p. 5 275.
13. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Rev. Roumaine Chim., **14**, 1969, p. 1 427.
14. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Rev. Chim. 21, nr. 7, 1970, p, 385.



Gh. Székely şi E. Maurer

INSTALAŢIE CONTINUĂ INDUSTRIALĂ PENTRU SULFATAREA ŞI NEUTRALIZAREA ALCOOLILOR GRAŞI

Sulfatarea alcoolilor cu acidul sulfuric este o reacţie reversibilă:

$$ROH + H_2SO_4 \rightleftarrows ROSO_3H + H_2O.$$

Folosind proporţii echimolare de acid şi alcool, în condiţiile cele mai favorabile, reacţia se deplasează spre dreapta în proporţie de 65% [11].

La monoesterificarea alcoolilor cu acid sulfuric au loc şi reacţii secundare. La alcoolii graşi superiori s-a studiat proporţia formării dialchilsulfatului [13]. S-a semnalat de către diferiţi autori [10] formarea eterilor, a aldehidelor şi a olefinelor alături de monosulfatul dorit.

S-au făcut eforturi în cercetarea sulfatării alcoolilor graşi cu catenă lungă, în vederea deplasării echilibrului reacţiei la dreapta, folosind acidul sulfuric în exces, astfel micşorînd ponderea reacţiilor secundare amintite.

În cazul acidului sulfuric concentrat s-au obţinut conversii între 80 şi 87%, cu excese molare de acid: alcool între 2 şi 2,3.

Sulfatarea alcoolului lauric s-a realizat industrial cu mulţi ani în urmă, printr-un procedeu continuu, de contactare scurtă a reactanţilor, procedeul „flash", folosind acid sulfuric de 99%, cu un exces de 170% faţă de teoretic, cu un timp de reacţie de 60 s sau mai scurt, urmată de o neutralizare imediată, prin introducerea produsului acid în soluţia apoasă de hidroxid de sodiu — „quenching" [16].

Alcoolul gras şi acidul sulfuric au fost amestecaţi şi trecuţi printr-o serpentină de reacţie, nerăcită, astfel că temperatura masei de reacţie se ridică la 60—70°C. Neutralizarea imediată este necesară pentru evitarea reacţiilor secundare.

Un proces similar s-a realizat în instalaţie-pilot [18] în Germania, alimentînd alcoolul şi acidul, simultan pe un disc rotativ, avînd turaţia de 800 rot./min, amestecul de reacţie fiind proiectat centrifugal, pe pereţii răciţi ai vasului în care se afla discul.

Temperatura este parametrul principal al fazelor de sulfatare şi neutralizare a alcoolilor graşi (ambele faze fiind puternic exoterme), depăşirea temperaturii prescrise ducînd la reacţii secundare nedorite ce au ca urmare reducerea gradului de sulfatare şi închiderea culorii produsului.

A. Consideraţii în ceea ce priveşte aparatura

Se poate constata că, la sulfatare, procedeele discontinue se înlocuiesc la toate întreprinderile mai mari cu procedee continue.

Caracteristica comună a instalaţiilor continue este aplicarea unor reactoare relativ mici, în care se introduc simultan şi reacţionează materia primă supusă reacţiei şi agentul de sulfatare. În acest scop se aplică soluţiile aparative cele mai diferite: dispersarea prin injector cu duze, proiectarea componenţilor cu ajutorul unor şaibe rotative rapide şi utilizarea unor sisteme de amestecare mecanice, rapide [6]. S-au brevetat instalaţii în care substanţa supusă sulfatării şi agentul de sulfatare se introduc în reactor, în contracurent, pe cînd la altele ambii componenţi ai reacţiei s-au vehiculat (s-au injectat) prin partea superioară sau la mijlocul reactorului. Esenţial este ca ambii parteneri ai reacţiei să fie amestecaţi intensiv, cît se poate de rapid, astfel ca, într-un timp cît mai scurt, să aibă loc o reacţie completă.

Trebuie obţinut un timp de contact în reactor minim, asigurat printr-o alimentare şi îndepărtare a produsului din reactor, în mod continuu şi cu debite constante.

Prelucrarea produselor sulfatate se poate efectua discontinuu sau continuu. Ambele metode sînt uzuale. La neutralizarea continuă se folosesc instalaţii similare cu cele de la sulfatarea continuă sau cu cele folosite la procedeele de saponificare continuă [23]. La aceste procedee de neutralizare continuă, dozarea agentului de neutralizare trebuie să fie precis reglată, în funcţie de valoarea *p*H-ului.

Din punct de vedere tehnic este interesantă folosirea unor evaporatoare peliculare, de tipul celor fabricate de Luwa Aktiengesellschaft şi Fabrica Samesreuther & Co, care au stat la baza modelului aparativ de sulfatare-sulfonare al lui U j h i d y şi B a b o s [7].

Pe suprafaţa ce serveşte la transferul de căldură, substanţele lichide sînt aduse în mod mecanic, sub forma unui strat pelicular turbulent. Coeficientul de transfer de căldură care la evaporare, în mod normal,

este de 300—700 kcal/m². h.°C, a fost în aceste aparate mărit pînă la 2 000—2 600 kcal/m².h.°C.

Viscozitatea, care la transfer de căldură convenţional este un factor critic, datorită turbulenţei create în fluxul de lichid, la aceste aparate are un rol mai mic. La reactoarele peliculare, transferul de materie creşte mult. Aparatul este adecvat pentru reacţii a căror viteză de reacţie este în funcţie de transferul de masă. Acest aparat poate servi, pe lîngă reacţiile lichid-lichid, şi pentru reacţii gaz-lichid. Reactorul pelicular, pe lîngă aplicaţii industriale, poate servi şi pentru cercetări cinetice. Primul aparat al lui Ujhidy şi Babos a fost un micropilot, cu o suprafaţă de schimb de căldură de 0,126 m² [7].

Coeficienţi buni de transfer de căldură se obţin la viteze ale racleţilor rotorului mai mari de 250 m/min.

În reactoarele peliculare cu răcire prin manta, coeficienţii de transfer de căldură variază în funcţie de ceilalţi parametri, între 400 şi 1 900 kcal/m².h.°C, care sînt superioare valorilor obţinute în vasele de reacţie convenţionale [7].

Folosind pereţi ai cilindrului mai subţiri, se obţin coeficienţi de transfer de căldură mai buni, însă la proiectarea reactoarelor, la dimensionarea pereţilor reactorului un factor limitativ (al valorilor minime) îl constituie coroziunea reactanţilor şi a produselor de reacţie, precum şi rezistenţa mecanică a aparatului.

Ujhidy şi Babos [5] comunică şi rezultatele obţinute într-un pilot bazat pe aplicarea unui evaporator pelicular la sulfatarea alcoolilor graşi cu acid clorsulfonic tehnic de 92%, oleum cu 14% SO_3 liber şi cu acid sulfuric de 97%. Suprafaţa de schimb de căldură, pe care reactanţii curg de sus în jos, realizează un regim turbulent. Rotorul a fost prevăzut cu un număr de racleţi din teflon. Cifra Re a agentului de răcire s-a calculat la 4 500. Componentele de reacţie s-au dozat cu pompe uzuale pentru lichide. Viteza mare a reacţiei de sulfatare a permis neutralizarea imediată a produsului, introducînd în acelaşi reactor, în zona inferioară, soluţia de hidroxid de sodiu. Astfel s-au stabilit parametrii optimi: de încărcare termică a suprafeţei, temperatură şi debite pentru fiecare sortiment de alcooli graşi şi pentru agenţii de sulfatare menţionaţi şi în condiţiile descrise s-au obţinut grade de sulfatare de 85%. La viteze de trecere de peste 400 m/min s-au obţinut fenomene de spumare. La acest pilot mic, lucrînd la o temperatură optimă în jur de 40°C, s-au putut obţine efectele necesare de răcire cu apă de 20°C, peste această temperatură, la mărirea cu cîte 10°C a temperaturii, s-a obţinut o scădere a conversiei cu 5—8%, de asemenea, indicele de iod (care a caracterizat culoarea produsului neutralizat obţinut) a crescut esenţial cu creşterea temperaturii, în intervalul de la 40 la 80°C.

Mărind debitul, deci încărcarea suprafeţei utile de reacţie, gradul de sulfatare creşte, datorită măririi regimului turbulent. O încărcare şi mai mare însă a scăzut din nou valoarea gradului de sulfatare, deoarece, în acest caz, s-a modificat caracterul de film al stratului, şi timpul de reacţie a devenit insuficient.

Un exces mai mare de acid la sulfatare este dezavantajos la neutralizarea continuă, deoarece rezultă încărcări termice mai mari la partea inferioară a reactorului, destinat neutralizării continue.

B. Descrierea instalaţiei industriale

În literatura de specialitate nu s-a semnalat nici o *instalaţie industrială* de sulfatare a alcoolilor graşi cu acid sulfuric monohidrat, pe principiile aparative descrise în continuare, folosind un dozaj precis al reactanţilor cu ajutorul unor pompe dozatoare, conducînd reacţia în două reactoare distincte, pe principiul combinat al unor pompe centrifuge şi al unor reactoare peliculare, atît pentru faza de sulfatare continuă, cît şi pentru neutralizarea continuă.

Pentru realizarea instalaţiei industriale de sulfatare a alcoolilor graşi s-a pornit de la un pilot realizat la uzina „AZUR" — Timişoara. Concluziile tehnologice de pilot şi de laborator au fost suficiente pentru definirea unui proces tehnologic, în general concluziile aparative finale, precum şi variaţia gradului de sulfatare în funcţie de modificările condiţiilor de lucru au rezultat numai la instalaţia industrială. Instalaţia a fost astfel concepută, încît să permită variaţia dozajului reactanţilor, a turaţiilor şi a altor parametri, trăgînd concluzii de optimizare, din funcţionarea în condiţii variate.

La data proiectării pilotului (1962) s-a cunoscut existenţa unor instalaţii industriale pentru sulfonarea alchilbenzenului cu oleum, ca cea realizată de firma Votator — Girdler şi cea a firmei Meccaniche Moderne (pe baza brevetului Ballestra).

Descrierea procedeului Votator-Girdler [4] nu dă detalii aparative, ci un studiu tehnologic; rezultă, totuşi, că la sulfonare s-a utilizat un reactor cu sistem de agitare rapidă, cu racleţi şi introducerea agentului de sulfonare-sulfatare în porţiuni prin duze, neutralizarea făcîndu-se în reactoare identice cu reactorul de sulfonare-sulfatare.

Principiul aparativ adoptat de autori prezintă, faţă de alte procedee continue (semnalate în literatura de brevete), următoarele avantaje: este mai simplu din punct de vedere aparativ; cere un consum de energie mai mic; se poate aplica cu mici modificări şi pentru alte procese similare.

Schema procesului din figura 1 reprezintă următorul flux tehnologic:

Alcoolii graşi se vehiculează la sinteză prin intermediul unor pompe cu roţi dinţate în vasele-tampon orizontale dozatoare, *4*. Oleumul şi acidul sulfuric concentrat se amestecă în vasul *1*, de unde se alimentează vasul-tampon orizontal dozator *5*.

Soluţia de hidroxid de sodiu, se vehiculează prin vasul de diluţie cu agitator şi manta de răcire *2*, în vasul-tampon orizontal dozator *6*.

Partea de sinteză continuă a instalaţiei se compune din reactorul de sulfatare *10* şi reactorul de neutralizare *11*, care sînt alimentate prin intermediul pompelor dozatoare *9*.

Produsul neutralizat se tipizează final în vasele *12*, în care *p*H-ul poate fi ajustat cu ajutorul vaselor mici de tipizare pentru acid sulfuric *7*, respectiv al vaselor pentru soluţie de hidroxid de sodiu *8*. În vasele *12* se

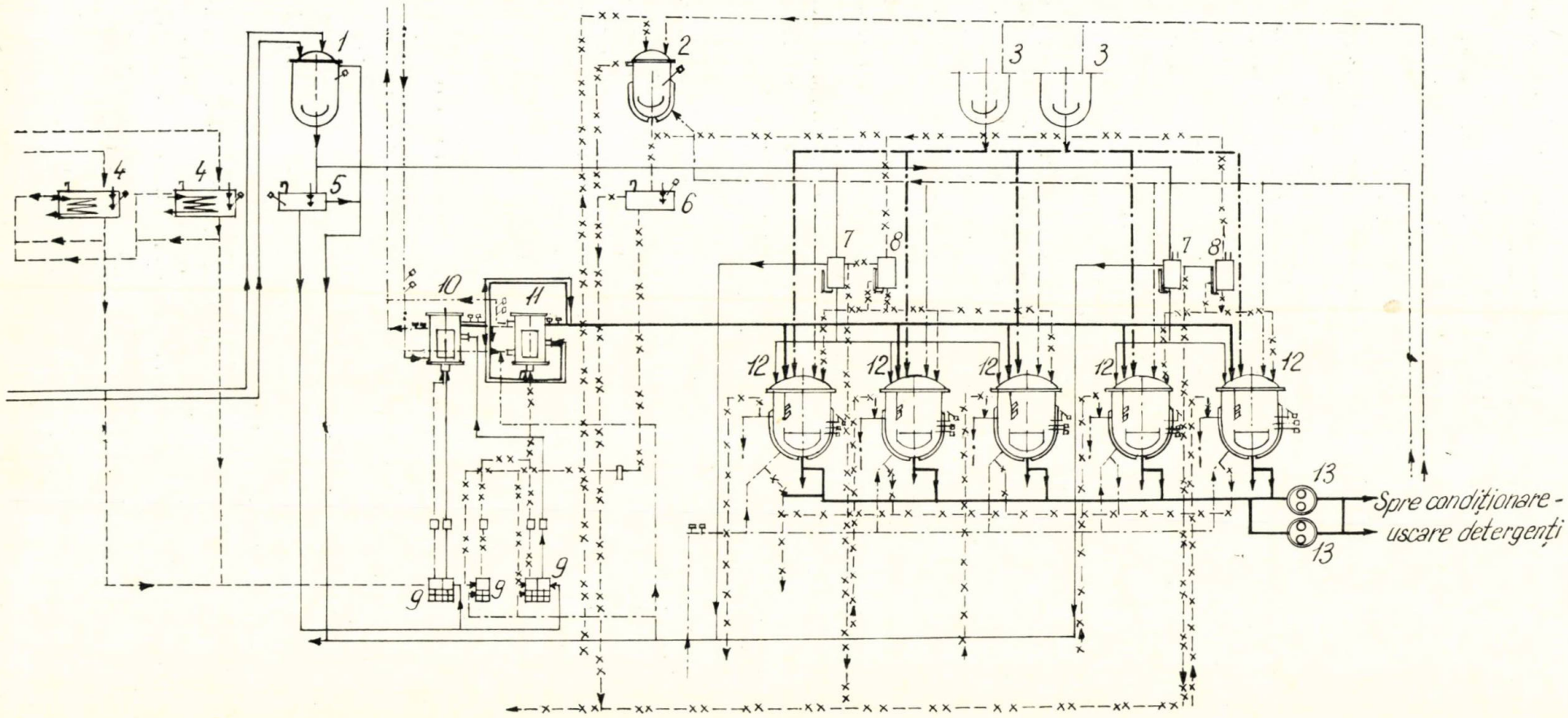


Fig. 1.

Legături tehnologice:

x-x-x-aburi; — — — apă; —·—·— solă; — — — — alcooli grași; ——— oleum, acid sulfuric concentrat, resp. amestec; — —xx— — soluție hidroxid de sodiu 20—40%; —·—·— suspensii apoase de tiloză și tripolifosfat de sodiu, ═══ produs acid; ——— produs neutralizat.

Utilaje:

1 — vas de amestec cu agitator acid sulfuric + oleum; *2* — vas de diluție cu agitator și cu manta de răcire pentru sodă caustică; *3* — vase cu agitator dizolv. tiloză, tripolifosfat; *4* — vase tampon orizontale dozatoare pentru alcooli grași; *5* — vas tampon dozator orizontal pentru acid sulfuric; *6* — vas tampon dozator orizontal pentru sodă caustică; *7* — vase tipizare pentru acid sulfuric concentrat; *8* — vase tipizare pentru soluție sodă caustică; *9* — electropompe dozatoare LEWA HL; *10* — reactor pelicular cu agitator și duplicat pentru sulfatare continuă; *11* — reactor pelicular cu agitator și duplicat pentru neutralizare continuă; *12* — vas cu agitator și manta de tipizare-neutralizare; *13* — EL-pompă cu roți dințate DL 8 pentru pastă neutralizată.

pot adăuga carboximetilceluloză (tiloză) și suspensie apoasă de tripolifosfat de sodiu, din vasele cu agitator *3*.

Pasta de detergenți finisată se evacuează spre condiționare-uscare cu ajutorul pompelor cu roți dințate *13*.

Dozarea reactanților se face cu pompe dozatoare duplex tip Lewa HL2 (cu reglajul dozării și din mers), *9*, executate din oțel V_2A, cu un debit maxim de 340 l/h.

Aranjamentul pompelor dozatoare pentru realizarea capacității proiectate orientativ este următorul:

— pompa dozatoare I piston A amestec acid sulfuric + oleum; piston B alcooli grași;

— pompa dozatoare II piston B hidroxid de sodiu 20%;

— pompa dozatoare III piston A amestec acid sulfuric + oleum; piston B hidroxid de sodiu 20%.

Produsul acid se poate introduce lateral în reactorul de neutralizare continuă (conform schemei din figura 1), precum și la fundul reactorului central fără intermediul unei pompe dozatoare.

Reactorul de sulfatare continuă este executat din tablă de oțel V_2A. Suprafața de schimb de căldură este de 0,53 m², iar căldura de reacție și diluție îndepărtată de sodă — 16 000 kcal/h. Cifra de Q = 16 000 kcal/h pentru sulfonatorul proiectat s-a determinat pe baza datelor de literatură și s-a verificat prin calcule termice.

Măsurarea temperaturii în interiorul reactorului, în stratul pelicular, este foarte dificilă; tehnologic s-a recurs la măsurarea temperaturilor imediat pe conducte, la ieșire din reactor atît la sulfonator, cît și la neutralizator.

S-a considerat temperatura de intrare în reactor a solei de —10°C și cea de intrare a materiilor prime de 40°C, diferența de temperatură medie fiind de circa 50°C.

Admisia acidului sulfuric concentrat s-a făcut împreună cu alcoolii grași în distribuitorul cu canale la fundul reactorului sau individual, la circa jumătate înălțime a porțiunii răcite, cu cîte un piston separat al pompelor dozatoare.

Se lucrează cu un amestec de acid sulfuric concentrat de 97—98% și de oleum (cu concentrație variabilă), astfel ca să se obțină un amestec cu concentrația acidului de 100%.

Neutralizatorul continuu s-a executat din tablă de oțel V_2A. Suprafața de schimb de căldură este de 1,22 m², iar căldura de reacție îndepărtată de agentul de răcire — 20 000 kcal/h.

S-a observat o anomalie reologică neașteptată: o dată cu creșterea temperaturii crește și viscozitatea produsului, foarte dezavantajos la calculul puterii necesare antrenării rotorului neutralizatorului.

Introducerea soluției de NaOH prin racordul inițial, împreună cu produsul acid, prin rotorul cu canale elicoidale, nu a dat rezultate, deoarece pasta neutralizată formată a înfundat canalele rotorului. Alte țuțuri prevăzute separat pentru alimentare cu soluția de sodă au fost racordate la cîte o pompă dozatoare, iar produsul acid a fost proiectat centrifugal din canalele rotorului.

Principiul schemei de montaj asigură o precizie de dozare de ± 0,5%. Prin cotele de montaj, înălțimea maximă din vasele de alimentare nu influențează sensibil precizia dozării, alegîndu-se rezervoare cilindrice orizontale. Reactoarele sînt plasate la un nivel superior nivelurilor maxime din rezervoarele de alimentare.

În exploatare, punctele cele mai expuse la coroziune la sulfonator, cît și la neutralizator au fost sudurile articulațiilor mobile ale racleților de la capetele rotoarelor. Pentru evitarea porilor este necesară sudarea sub atmosferă de argon cu electrozi speciali din oțel crom-nichel. Au mai fost supuse la coroziune înaintată, în timpul primului an de funcționare a instalației, piesele discului centrifugal, al părții inferioare a rotoarelor. Pompele dozatoare au necesitat dispozitive speciale pentru evitarea suprapresiunii exercitate asupra mecanismului pompei, deoarece prin obturarea refulării prin cristalizări, a fost solicitat cel mai mult glisorul excentric cu furci (Kipphebel), care servește la transmisia mișcării la pistonul pompei, sub reglajul continuu al lungimii cursei pistonului.

În toate cazurile coroziunea sistemului de etanșare la presetupe a fost înaintată, provocînd neetanșeități la un timp mai îndelungat de exploatare.

În cazul neutralizatorului continuu, avînd un volum și o masă centrifugală în mișcare considerabil de mare, a fost necesar să fie centrat sistemul ax-rotor din punct de vedere static și dinamic.

Deoarece forțele de rezistență, care apar datorită viscozității înaintate a masei de reacție, sînt mari, a fost necesar să se reducă la minimum posibil greutatea și diametrul rotorului pentru a micșora puterea necesară antrenării la ax. Primul rotor a fost supradimensionat din punctul de vedere al maselor dinamice, supuse forței centrifuge.

C. Rezultatele experimentale

În încercările efectuate s-a urmărit:

— eficacitatea instalației și a anumitor părți ale ei, în operația de sulfatare a alcoolilor grași (viteza de rotație a rotorului, influența introducerii acidului în mai multe locuri);

— influența parametrilor tehnologici asupra gradului de sulfatare (raport alcool/acid, temperatură, timp de reacție).

Alcoolii grași folosiți, obținuți prin hidrogenarea directă a acizilor grași sintetici (fabricați prin oxidarea hidrocarburilor parafinice), se caracterizează prin lanțuri cu număr par și impar de atomi de carbon, un conținut mic de catene ramificate și un conținut relativ mai mare de 3—5% hidrocarburi [38]. Aceste particularități ale alcoolilor grași sintetici (față de alcoolii grași proveniți din acizi grași naturali sau din

sinteza tip Ziegler) dau un randament mai scăzut la sulfatare, respectiv variabil în funcţie de calitatea alcoolului, ceea ce se va vedea şi în datele experimentale arătate în continuare.

În tabela 1 sînt arătate caracteristicile fracţiunilor de alcooli graşi folosiţi.

Tabela 1

VALORILE CARACTERISTICE ALE FRACŢIUNILOR DE ALCOOLI GRAŞI FOLOSIŢI

	$C_{12} - C_{14}$	$C_{15} - C_{18}$
Indicele de oxidril, mg KOH/g	268—300	210—250
Indicele de refracţie, n_D^{50}	1,4355—1,4380	1,4380—1,4410
Lungimea aproximativă a lanţului hidrocarbonat, atomi C	12 ± 1	$16 \pm \frac{1}{2}$

Acidul sulfuric folosit (obţinut prin amestecarea într-o proporţie convenabilă a acidului sulfuric tehnic concentrat cu oleum cu 20% trioxid de sulf) a avut o concentraţie cuprinsă între 98% acid sulfuric şi 1% trioxid de sulf liber.

În figura 2 se reprezintă rezultatele obţinute la sulfatarea continuă a alcoolilor $C_{15} - C_{18}$ cu acid sulfuric monohidrat, în diferite condiţii tehnologice.

Rezultatele sînt înscrise în diagrama „Indice de aciditate/substanţă activă" (I.A./S.A.). Pe ordonată se reprezintă indicele de aciditate (mg KOH/g) al esterului acid obţinut, iar pe abscisă procentul de substanţă activă (alcool gras esterificat), format în reacţie. Dreptele *A* reprezintă raportul de greutate între alcoolul gras şi acidul sulfuric, supuşi reacţiei. Dreptele *B* indică gradul de sulfatare obţinut, iar dreptele *C* — concentraţia finală a acidului sulfuric din masa de reacţie [39].

Variaţia raportului alcool gras/acid arată că se obţine un grad optim de sulfatare de aproximativ 80% (pentru lotul dat de alcooli graşi) pentru un raport alcool/acid de maximum 100:70 (1:1,43 moli). Peste valoarea acestui raport, rezultă un acid epuizat cu mai puţin de 88% acid sulfuric, care nu mai permite deplasarea echilibrului esterificării spre o conversie mai mare. Folosind un exces mai mare de acid decît corespunde raportului 100:70, practic nu mai creşte gradul de sulfatare; în acest caz, valoarea maximă a conversiei este dictată de calitatea alcoolilor graşi folosiţi.

Sulfatarea discontinuă a celor trei loturi de alcooli în laborator (⊗, ○ şi ⊘) cu monohidrat în proporţie de 100 părţi greutate alcool la 80 părţi greutate acid a confirmat conversia obţinută industrial.

Timpul de reacţie în limitele variate nu influenţează practic gradul de sulfatare obţinut (valorile respective notate cu x faţă de cele notate cu o); micile diferenţe obţinute nu sînt semnificative, putînd proveni de la calităţile diferite ale şarjelor de alcooli graşi folosite.

Viteza de rotaţie a rotorului sulfonatorului (700 sau 500 rot./min) nu influenţează în cazul dat randamentul sulfatării, şi la 500 rot/min dispersarea obţinută este suficientă (valorile notate cu x faţă de cele notate cu Δ).

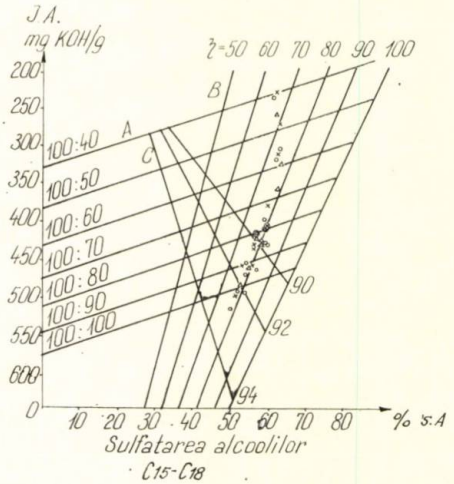


Fig. 2. Sulfatarea alcoolilor $C_{15} - C_{18}$ cu acid sulfuric 100%:

x — debit 100%, 700 ture/min; o — debit 60%, 700 ture/min; Δ — debit 100%, 500 ture/min; ⊗, ⊙, ⊘ sulfatări discontinue în laborator.

Influenţa modului de introducere a reactanţilor la partea inferioară a reactorului, separat fiecare: alcoolul lateral, iar acidul prin distribuitor sau ambele prin distribuitorul centrifugal, este arătată în tabela 2.

Tabela 2

INFLUENŢA MODULUI DE INTRODUCERE A REACTANŢILOR ÎN REACTORUL DE SULFATARE (DISTRIBUITORUL CENTRIFUGAL) ACID SULFURIC: 100% RAPORT: ALCOOL/ ACID CIRCA 100: 84 PARŢI GREUTATE

Alcooli	Condiţii de sulfatare		Debit, % din maxim	Gradul de sulfatare obţinut, %	
	temp., °C	viteza rotorului, rot./min		cu distribuitorul centrifugal	fără distribuitor centrifugal
— Alcool $C_{15} - C_{18}$					
a	43	700	60	76,5	75,8
b	47	500	100	79,2	76,7
— Alcool $C_{12} - C_{14}$					
c	46	500	100	72,2	72,4

Observaţie: Cifra înscrisă pentru gradul de sulfatare reprezintă media a cinci determinări.

Folosirea distribuitorului centrifugal ridică gradul de sulfatare obţinut cu 1—2%, în schimb apare o coroziune relativ mai puternică.

Prin introducerea unei părţi a acidului sulfuric prin peretele lateral al reactorului (tabela 3) nu se obţine nici un avantaj.

Scopul urmărit a fost obţinerea unei repartizări mai uniforme a încărcării termice de-a lungul suprafeţei de schimb de căldură a reactorului (rezultatele experimentale sînt redate în tabela 3).

În figura 3 se prezintă rezultatele obţinute cu două loturi de alcooli $C_{12} - C_{14}$.

În privinţa excesului necesar de acid pentru sulfatare sînt valabile condiţiile stabilite la fracţiunea $C_{15} - C_{18}$.

Tabela 3

INFLUENȚA INTRODUCERII ACIDULUI LA PARTEA INFERIOARĂ, RESPECTIV LA PARTEA LATERALĂ A REACTORULUI

Alcooli grași: $C_{15} - C_{18}$; Acid sulfuric: 100%; Raport: alcool/acid 100: 84 părți greutate; Debit: 100%, temperatură: 43—45°C, rotor: 500 rot./min.

Acid introdus la partea:		Grad de sulfatare, %
inferioară, %	laterală, %	
100	0	74,5
67	33	74,5
50	50	75,2
33	67	75,5

Observație : Cifra înscrisă pentru gradul de sulfatare este media a trei determinări.

Ridicarea temperaturii de reacție influențează defavorabil gradul de sulfatare, peste 60°C obținîndu-se o scădere sensibilă a gradului de sulfatare. La 90°C rezultă un grad de sulfatare mai scăzut cu 15%, iar culoarea neutralizatului începe a fi și ea afectată (pastă cafenie în loc de alb-gălbuie). Influența negativă a temperaturii este confirmată și de sulfatările discontinue în laborator cu același lot de alcool (⊙,Ⓢ).

În tabela 4 se prezintă valorile parametrilor obținuți la neutralizarea continuă a două loturi de alcooli $C_{15} - C_{18}$. Instalația a funcționat cu debitul maxim și constant de soluție de hidroxid de sodiu. Prin ridicarea progresivă a debitului de ester acid s-a obținut o pastă neutralizată cu *p*H-ul slab alcalin dorit (evitînd astfel obținerea de neutralizate acide, care prezintă pericolul de scindare a alcoolului gras sulfatat și de corodare a instalației). Neutralizatele obținute sînt de calitate corespunzătoare pentru fabricarea detergenților.

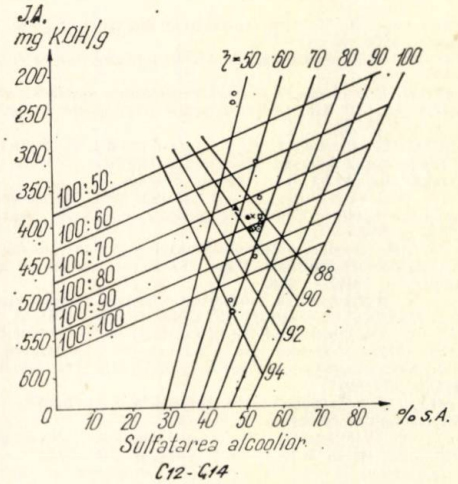


Fig. 3. Sulfatarea alcoolilor C_{12}—C_{14} cu acid sulfuric 100%:

○ — debit 60%, 700 ture/min; Δ — la 50°C; □ — la 60°C; x — la 70°C; ● — la 80°C; ▲ — la 90°C; ⊙ — la 40°C, Ⓢ — la 50°C sulfatare discontinuă în laborator.

În timpul neutralizării are loc o scindare minimă a esterului, gradul de sulfatare scăzînd cu 1—2%, (gradul de sulfatare a neutralizatelor s-a determinat prin calcul din valorile analitice găsite pentru S.A. și pentru alcoolul rămas nesulfatat). Instalația o dată reglată poate furniza neutralizate cu o alcalinitate mică și constantă, ajustarea finală a *p*H-ului cerînd o reglare minimă.

În concluzie se poate afirma că datele experimentale obținute confirmă premisele teoretice și aparative care au stat la baza concepției instalației industriale, realizate în toate fazele la uzina „AZUR".

Tabela 4

NEUTRALIZAREA CONTINUĂ

Alcooli grași: $C_{15} - C_{18}$; Acid sulfuric: 100%

Rotorul sulfonorului: 500 rot./min. Raport alcool/acid: 100: 84

Sulfatarea continuă				Neutralizarea continuă			Neutralizatul obținut		
debit, %	temperatură, °C	substanță activă	indice de alcalinitate, mg.KOH/g	η ac.	temperatură, °C	substanță activă, %	nesulfatat, %	indice de alcalinitate mg NaOH/g	η nes.
50	38	58,4	423	80	—	—	—	—	—
50	40	59,6	404	80	62	14,0	3,50	78,4	74
60	42	58,4	384	77	65	17,7	4,42	63,8	74
75	46	55,8	426	77	62	17,5	4,07	42,7	76
100	66	53,6	426	74	62	22,6	5,95	—4,19	73
90	56	53,7	442	76	82	20,2	5,13	5,94	74
50	40	55,0	434	76	42	10,5	2,25	89,0	76
60	41	57,4	380	74	48	15,3	3,38	53,7	74
75	43	55,3	438	76	56	17,6	4,00	21,5	75
100	55	55,4	434	76	74	21,9	5,02	—0,3	75
90	56	55,9	426	78	77	20,4	4,73	4,6	75
90	56	54,2	451	76	78	20,8	5,26	3,2	74

Observație : Indicele de alcalinitate s-a determinat prin titrarea probei cu o soluție de HCl N/10 și s-a exprimat în mg NaOH/g exces.

η_{ac} reprezintă gradul de sulfatare al esterului acid, calculat pe baza analizei substanței active.

η_{nes} reprezintă gradul de sulfatare al esterului neutralizat, calculat pe baza analizei alcoolului rămas nesulfatat și a substanței active.

Bibliografie

1. Levenspiel, O.: Tehnica reacţiilor în ingineria chimică. Bucureşti Ed. tehnică, 1967, p. 273–276.
2. Fedor, W. S. şi Strain, B. Detergents continuously, ian. 1959, p. 13–18.
3. Becker, H. Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, 1964 2 Afl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, p. 217 şi 229.
4. Huber, H. E., Backer, P. J. şi Schmidt, P. B. A continuos process for synthetic detergent slurries. În: The Journal of the American Oil Chemists' Society 33, febr. 1956, p. 57–60.
5. Ujhidy, A., Babos, B. şi Heil, B. Sulfatierung von Fettalkoholen in einem Dünnschichtreaktor În: Chem. Techn., nr. 9, sept. 1963, p. 554–556.
6. Lindner, K. Tenside – Textilhilfsmittel – Waschrohstoffe, I. 1964, Wiss. Verlag GmbH Stuttgart. Kap.: Die technische Durchführung der Sulfierungen p. 1 062–1 086.
7. Ujhidy, A. şi Babos, B. Verfahrenstechnische Anwendungsmöglichkeiten der Dünnschichtreaktoren. În: Chem. Techn., 1961, p. 587–590.
8. Fricke, W. Die kontinuierliche Erzeugung von WAS durch Sulfierung mit Oleum, Chlorsulfonsäure und SO_3 unter Berücksichtigung des Verfahrens der Chemithon Corporation. În: Seifen-Öle-Fette-Wachse, nr. 26, dec. 1964, p. 914–917.
9. Lindner, K. Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, I., 1964, Wiss. Verlag GmbH Stuttgart, p. 636–663.
10. Everett, E. G. Sulfonation and related reactions. Interscience Publishers 1965. John Willey & Sons, New York, p. 345–348.
10. a. Anastasiu, S. şi Jelescu, E. Detergenţi şi alţi agenţi de suprafaţă. Bucureşti, Ed. tehnică, 1968, p. 245–252.
11. Deno, N. C. şi Newmann, M. I. În: J. A. Chem. Soc., 72, 1950, p. 3 852.
12. Long, F. A. şi Paul, M. A. În: Chem. Rev., 57, 1957, p. 935.
13. Reznikov, I. G. şi Kurasova, N. A. În: Meslob. Jir. Prom. 28, nr. 11, 1962; Chem. Abstr., 59, 1963; p. 3 761.
14. Waddelow, K. W. şi Hatlehid, E. L. Southwest Regional Meeting, American Chemical Society, Oklahoma City, Okla, dec. 1960.
15. Karnaukh, A. M. şi Deinekhovskaya, Z. P. În: Maslob Jir. Prom., 27, nr. 5, 1961, p. 27; Chem. Abstr., 55, 1961, p. 25 729.
16. Whyte, D. D. În: J. Am. Oil Chemists' Soc., 32, 1955, p. 313.
17. Gilbert, E. E. şi Groggins, P. H. Unit. Processes in Organic Synthesis 5 th ed. Mc Graw-Hill, New-York, 1958.
18. Baird, W. O. S. Dept. Commerce, OTS Rept., PB 79, 578 BIOS Final Rept. 1151/1946.
19. Chemiton Corporation, „Chemithon Detergent Process Equipment" Seattle Wash, 1961.
20. Fedor, W. S., Strain, B., Theoharous, L. şi Whyte, D.D. În: Ind. Eng. Chem., 51, 1959, p. 14.
21. * * * În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 57, 1955, p. 643; 58, 1956, p. 489; 59, 1957, p. 214.
22. * * * În: J. Japan Oil Chemists' Soc., 6, 1957, p. 213.
23. Habicht În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 54, 1952, p. 217.
24. Stüpel, H. În: Angew. Chem., 62, 1951, p. 462.
25. Stüpel, H. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 54, 1952, p. 458.
26. Hengstenberg, J., Sturm, B. şi Winkler, O. Messen und Regeln in der chemischen Technik. Springer Verlag Berlin, 1964, p. 376.
27. Groggins, P. H. A szintétikus szerves vegyipar alapeljárásai, 1958. Müszaki Könyvkiado, Budapest p. 271–272.
28. Drăguşin, I. In: Rev. Chim., 16, 1965, p. 434.
29. Maurer. E. În: Rev. Chim., 17, 1967, p. 665.

RECENZII

GR. POPA şi Ş. MOLDOVEANU. **Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici**, Ed. tehnică, 1969, 338 p., format 205× 150 mm

Analiza chimică cantitativă cu reactivă organici s-a impus ca o ramură importanta chimiei analitice cantitative atît în domeniul cercetării teoretice, cît şi în diferite domenii ale industriei chimice, metalurgice, alimentare etc., în special, datorită sensibilităţii superioare a reactivilor organici, comparativ cu cei anorganici, în metodele gravimetrice şi în cele optice.

Deşi în literatura de specialitate, numărul lucrărilor referitoare la domeniul chimiei analitice cantitative este foarte mare, precum şi de faptul că la noi în ţară există o tradiţie de cercetare în această direcţie, legată de numele lui Gh. Spacu şi R. Cernătescu, s-a simţit lipsa unei cărţi în limba română care să fie la îndemîna chimiştilor analişti din institutele de cercetări şi laboratoarele uzinale şi chiar studenţilor din facultăţile de chimie. Desigur, criteriile de selecţionare şi clasificare a vastului material cunoscut din literatura de specialitate pot fi diferite, de exemplu, după reactivul organic folosit (aşa cum este prezentată lucrarea lui F. J. Welcher: „Organic Analytical Reagent's") sau după elementul la care sînt aplicaţi diferiţi reactivi organici (variantă aleasă de autori pe motivul că consultarea unei asemenea lucrări în laboratoarele de analiză cantitativă este mai uşoară).

Ca atare, după o foarte scurtă introducere, materialul prezentat în carte este cuprins în opt capitole, corespunzător celor opt grupe din sistemul periodic clasic, în fiecare grupă fiind incluse elementele din cele două subgrupe (în grupa I au fost introduşi şi hidrogenul şi apa). Înainte de a se prezenta metodele de analiză referitoare la fiecare element, sînt indicate, unde este cazul, procedee de trecere în soluţie, precum şi procedee de extracţie şi de schimb ionic pentru separarea şi concentrarea elementului respectiv.

Metodele de analiză cantitativă cu reactivi organici sînt prezentate în ordinea: metode gravimetrice, metode volumetrice, metode polarografice, metode spectrofotometrice, alte diverse metode de analiză (absorbţie atomică, cromatografie etc.). Pentru fiecare metodă sînt indicate mai detaliat cîţiva reactivi caracterizaţi prin sensibilitate şi selectivitate superioare, precum şi prin comoditate mai mare de aplicare; de asemenea sînt menţionaţi şi alţi reactivi cunoscuţi din literatură. Pentru fiecare metodă şi reactiv sînt date numeroase trimiteri bibliografice. În general, trebuie subliniată atenţia de a completa fiecare capitol cu o bibliografie bogată, selecţionată şi adusă la zi.

NARAY-SZABO ISTVÁN. **Cristalochimie neorganică.** Akadémiai Kiadó, Budapest 1969, 503 p., format 175× 250 mm

Datele obţinute ca rezultat al studiului structurii cristaline îşi găsesc aplicare directă în primul rînd în cristalochimie. Deşi în literatura universală de specialitate există multe lucrări, care totalizează rezultatele determinării structurii cristaline, sub diferite aspecte, cristalochimiştilor le este necesară o lucrare care să corespundă cerinţelor, prezentînd rezultatele cercetărilor într-o formă unitară (ca un tot întreg). Autorul s-a străduit să prezinte o astfel de lucrare, cu scopul de a susţine teoria corpusculară atît de utilă şi importantă pentru chimişti.

Lucrarea de faţă însumează rezultatele activităţii, în decurs de peste 50 de ani, în domeniul determinării structurilor cristaline a celor mai diferite tipuri de substanţe neorganice. În prezent a devenit deja posibilă sistematizarea cristalochimiei neorganice pe baza sistemului periodic, lucrarea de faţă reprezentînd o primă încercare de acest fel, elementele şi combinaţiile neorganice fiind prezentate în ordine succesivă pe baza sistemului periodic. În text sînt cuprinse şi sărurile cîtorva acizi organici şi derivaţii mai des întîlniţi.

Autorul a sintetizat, în general, rezultatele metodelor experimentale, ca: roentgen, difracţie de neutroni şi electroni. De asemenea, acolo unde au existat au fost incluse în text şi rezultatele altor metode experimentale (spectroscopie IV şi IR, rezonanţă electronică de spin, rezonanţă magnetică nucleară etc.), care permit un studiu mai aprofundat al anumitor particularităţi ale structurii cristaline. Părţile teoretice sînt date numai în limita necesităţii.

Expunerea începe cu capitole introductive de cristalografie cu caracter general, după care se descriu grupele principale de substanţe cristaline: ionice, atomice, moleculare şi metale (cu specificaţia că acestea apar rar în stare pură).

Acest capitol cuprinde descrierea sistematică al întregului domeniu al chimiei neorganice din punctul de vedere al structurii interne, lucru care nu s-a realizat pînă în prezent în literatură, deoarece multe date corespunzătoare s-au obţinut numai în ultimul timp.

Pentru comparaţie, autorul prezintă, de asemenea, şi structura moleculelor libere (în stare lichidă sau de vapori), în limita datelor existente.

Ultimul capitol se referă la cristalochimia cationilor şi cuprinde sub aspect general probleme legate de coordinarea cationilor. Se descriu cationii care prezintă înveliş electronic de tipul gazelor inerte.

În ceea ce priveşte datele prezentate, distanţele dintre atomi şi ioni sînt cuprinse în text, iar datele cristalografice de bază (crystal data) ale principalelor tipuri de substanţe sînt prezentate sub formă de tabele, ceea ce facilitează consultarea materialului.

Consultarea cărţii este uşurată, de asemenea, de existenţa indexului de autor, subiect şi formule, trimiteri bibliografice (unele dintre acestea foarte recente) permiţînd un studiu mai aprofundat al materialului pe bază de date originale. Se remarcă, de asemenea, claritatea expunerii. Prezentarea făcută ne îndreptăţeşte să afirmăm că lucrarea se va bucura de aprecierea unanimă a cititorilor.

I. Peteu

DESCOMPUNEREA TERMICĂ A BICARBONATULUI DE SODIU BRUT OBȚINUT LA FABRICAREA SODEI

Ultima fază la fabricarea sodei o reprezintă descompunerea bicarbonatului de sodiu brut — impropriu numită calcinare — pentru a se obține soda calcinată.

Din bilanțul de materiale întocmit pentru întregul proces de fabricare a sodei rezultă că, pentru obținerea unei tone de sodă, sînt necesare 1 912,5 kg bicarbonat de sodiu brut, ceea ce înseamnă că se lucrează cu un randament de transformare de 52,3%.

Constituenții bicarbonatului de sodiu brut sînt:

	kg	%
$NaHCO_3$	1 579,3	82,58
H_2O	273,7	14,31
NaCl	2,8	0,14
NH_4Cl	4,6	0,24
$(NH_4)_2CO_3$	23,1	1,21
NH_4HCO_3	28,6	1,50
$CaCO_3 + MgCO_3$	0,4	0,02
	1 912,5	100,00

În timpul calcinării bicarbonatului de sodiu brut au loc unele reacții secundare, care duc la modificări în compoziția sodei. Clorura de amoniu reacționează cu bicarbonatul de sodiu, transformîndu-se în clorură de sodiu după reacția:

$$NH_4Cl + NaHCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2 + NaCl$$

În acest caz 4,6 kg NH_4Cl consumă 7,2 kg $NaHCO_3$ formînd 5,0 kg NaCl, care mărește procentul de clorură de sodiu din produsul finit.

La analiza produsului finit se pot identifica pierderi la calcinare; aceasta denotă că nu tot bicarbonatul a fost descompus. Pentru cazuri normale, cînd pierderile la calcinare sînt de circa 0,24%, bicarbonatul de sodiu nedescompus este de circa 0,65%.

Ținînd seama de aceste observații, rezultă că din cantitatea de bicarbonat de sodiu de 1 579,3 kg, aflată în materialul supus descompunerii, numai 1 579,3—(6,5+7,3) = 1 565,5 kg se vor regăsi în soda calcinată sub formă de 987,8 kg Na_2CO_3.

Modificările în bilanțul de materiale datorate prelucrării bicarbonatului de sodiu brut sînt arătate în tabela 1. Din sistemul de descompunere se evacuează:

— Sodă calcinată formată din:		1 000,0 kg
Na_2CO_3	985,3	
$NaHCO_3$	6,5	
NaCl	7,8	
insolubil	0,4	
— Pierderi prin prăfuire (se apreciază că sînt formate numai din Na_2CO_3)		2,5 kg
— Gaze formate din:		910,0 kg
NH_3	15,5	
CO_2	440,8	
H_2O	453,7	
Total		1 912,5 kg

Deoarece identificarea și dozarea bicarbonatului de sodiu alături de carbonat de sodiu sînt puțin precise și nu duc la rezultate analitice corecte, prezența și cantitatea de bicarbonat de sodiu nedescompus se stabilesc prin pierderile la calcinarea probei de sodă, iar conținutul în carbonat de sodiu prin alcalinitatea totală.

Din acest punct de vedere calitatea sodei, ce face obiectul bilanțului luat în considerare, se poate exprima prin cifrele din tabela 2, reprezentînd componenții sodei în cele două situații, analitică și reală.

Tabela 1

DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE SODIU ȘI REACȚII SECUNDARE, kg

Existent							Se formează							
$NaHCO_3$	NH_4Cl	NH_4HCO_3	$(NH_4)_2CO_3$	H_2O	NaCl	$CaCO_3$ $MgCO_3$	CO_2	H_2O	NH_3	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaCl	$CaCO_3$ $MgCO_3$	
1565,6							410,2	167,6		987,8				
6,5											6,5			
7,2	4,6						3,8	1,5	1,5			5,0		
		28,6					16,2	6,5	5,9					
			23,1				10,6	4,4	8,1					
				273,7				273,7						
					2,8							2,8		
						0,4							0,4	
1 579,3	4,6	28,6	23,1	273,7	2,8	0,4	440,8	453,7	15,5	987,8	6,5	7,8	0,4	
										985,3	6,5	7,8	0,4	1 000 kg sodă
								în gaze		2,5				pierderi prin prăfuire

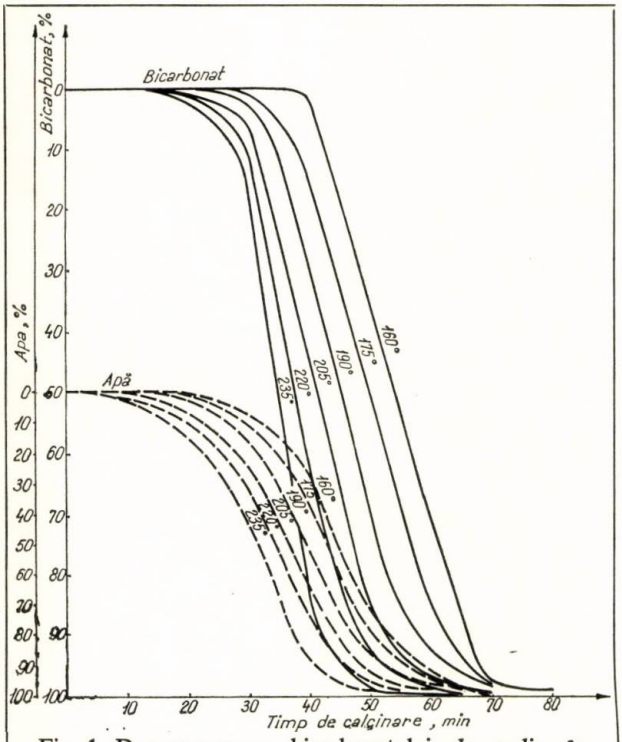


Fig. 1. Descompunerea bicarbonatului de sodiu în funcţie de temperatura de calcinare şi de timp. Îndepărtarea apei în funcţie de temperatură şi timp de calcinare.

Urmărind analitic procesul de descompunere a bicarbonatului de sodiu brut în funcţie de temperatura de calcinare şi de timp, se obţin cifrele înscrise în tabelele 3, 4, 5, 6, pe baza cărora s-au trasat curbele din figura 1.

Nu trebuie să se omită faptul că operaţia de descompunere are loc într-un aparat determinat dimensional prin 25 m lungime şi un diametru de 2,5 m, având o capacitate de prelucrare corespunzînd unei producţii de 120—150 t/zi sodă calcinată.

Tabela 2

ANALIZA SODEI

Componenţi	determinată, (analitic) %	reală, (calculată) %
Na_2CO_3	98,94	98,53
$NaHCO_3$	—	0,65
Pierderi la calcinare	0,24	—
NaCl	0,78	0,78
Insolubil	0,04	0,04
	100,00	100,00

Faţă de aceste date constructive, timpul de staţionare în aparat, la un grad de umplere de 42,4% şi un volum mediu pentru amestecul sodă-bicarbonat brut de 28,2 m^3/h*, se calculează la 110—120 min.

Din examinarea cifrelor înscrise în tabela 3 pentru evoluţia descompunerii bicarbonatului de sodiu se observă că, în mod practic, după 120 min de staţionare în aparat la diferite temperaturi, se realizează următoarele procente de descompunere:

temperatura de descompunere, °C	160	175	190	205	220	235
procent de descompunere	99,28	99,53	99,64	99,65	99,82	99,87

Se observă că, pentru temperatura de calcinare de 160°C, se obţine sodă cu un conţinut de 1,13%

* *Notă:* La 150 t/zi sodă
6,25 t/h sodă = 6,25/0,54 = 11,57 m^3/h sodă
1,9125×6,25 t/h BSB = 11,95/0,267 = 44,76 m^3/h BSB
56,33/2 = 28,16 m^3/h volum mediu pentru amestecul sodă-bicarbonat de sodiu brut la o densitate de fluidizare a bicarbonatului brut de 0,267 la 190°C.

Tabela 3

DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE SODIU ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURA DE CALCINARE ŞI DE TIMP

Timp de calcinare, min	160°C		175°C		190°C		205°C		220°C		235°C	
	$NaHCO_3$, kg rămas	% descompus	$NaHCO_3$, kg rămas	% descompus	$NaHCO_3$, kg rămas	% descompus	$NaHCO_3$, kg rămas	% descompus	$NaHCO_3$, kg rămas	% descompus	$NaHCO_3$, kg rămas	% descompus
0	1579,3		1579,3		1579,3		1579,3		1579,3		1579,3	
10												
20									1560,3	1,20	1530,3	3,10
30			1560,3	1,20	1541,4	2,40	1494,0	5,40	1424,5	9,80	1355,0	14,20
40	1556,5	1,44	1337,7	15,30	1118,1	29,20	873,4	44,70	584,3	63,00	225,8	85,70
50	1009,2	36,10	736,5	53,37	456,4	71,10	229,0	85,50	101,1	93,60	18,9	98,80
60	451,7	71,40	229,5	85,47	66,3	95,80	34,7	97,80	17,4	98,90	5,9	99,63
70	33,0	97,91	28,1	98,22	25,3	98,40	9,6	99,39	7,1	99,55	2,1	99,87
80	18,3	98,84	13,4	99,15	10,5	99,34	7,6	99,52	5,0	99,68		
90	16,3	98,97	11,4	99,28	8,5	99,46			2,9	99,82		
100	14,3	99,09	9,4	99,40	6,5	99,59						
110	12,3	99,22	7,5	99,53			5,6	99,65				
120					4,7	99,70						
130	10,3	99,35					3,8	99,76				
140												
150												
160	8,3	99,47										
170			5,6	99,65								
180												
190	6,5	99,59										
200												

Tabela 4

DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE AMONIU AFLAT ÎN BICARBONATUL DE SODIU BRUT, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE CALCINARE ȘI DE TIMP

Timp de calcinare, min	160°C		175°C		190°C		205°C		220°C		235°C	
	NH_4HCO_3, kg rămas	% descompus	NH_4HCO_3, kg rămas	% descompus	NH_4HCO_3, kg rămas	% descompus	NH_4HCO_3, kg rămas	% descompus	NH_4HCO_3, kg rămas	% descompus	NH_4HCO_3, kg rămas	% descompus
0	28,6	—	28,6	—	28,6	—	28,6	—	28,6	—	28,6	—
10	19,0	33,56	10,8	62,23	8,0	72,03	5,4	81,12	3,6	87,41	1,9	93,36
20	12,1	57,70	7,3	74,77	4,7	83,57	2,2	92,31	1,5	94,76	—	—
30	7,7	73,08	4,6	83,92	2,7	90,55	0,3	98,95	—	—	—	—
40	5,2	81,82	2,7	90,55	1,0	96,50	—	—	—	—	—	—
50	2,9	89,86	1,0	96,50	—	—	—	—	—	—	—	—
60	1,0	96,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabela 5

DESCOMPUNEREA CARBONATULUI DE AMONIU AFLAT ÎN BICARBONATUL DE SODIU BRUT ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE CALCINARE ȘI DE TIMP

Timp de calcinare, min	160°C		175°C		190°C		205°C		220°C		235°C	
	$(NH_4)_2CO_3$, kg rămas	% descompus	$(NH_4)_2CO_3$, kg rămas	% descompus	$(NH_4)_2CO_3$, kg rămas	% descompus	$(NH_4)_2CO_3$, kg rămas	% descompus	$(NH_4)_2CO_3$ kg rămas	% descompus	$(NH_4)_2CO_2$ kg. rămas	% descompus
0	23,8	—	23,1	—	23,8	—	23,1	—	23,8	—	23,1	—
10	15,4	33,33	12,3	46,75	5,8	74,89	3,8	83,55	2,3	90,04	2,3	90,04
20	9,6	58,44	6,8	70,56	3,2	86,15	1,2	94,80	0,3	98,70	0,3	98,70
30	6,1	73,59	4,0	82,68	1,4	93,94	0,2	99,13	—	—	—	—
40	3,2	86,15	1,7	92,64	0,2	99,13	—	—	—	—	—	—
50	1,6	93,07	0,3	98,70	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0,2	99,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabela 6

VARIAȚIA UMIDITĂȚII BICARBONATULUI DE SODIU BRUT ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE CALCINARE ȘI DE TIMP

Timp de calcinare, min	160°C		175°C		190°C		205°C		220°C		235°C	
	H_2O, kg rămas	% descompus	H_2O, kg rămas	% descompus	H_2O, kg rămas	% descompus	H_2O, kg rămas	% descompus	H_2O, kg rămas	% descompus	H_2O, kg rămas	% descompus
0	273,7	—	273,7	—	273,7	—	273,7	—	273,7	—	273,7	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	266,6	97,4
20	—	—	268,8	98,6	264,8	96,5	254,8	93,1	245,5	89,7	233,2	85,2
30	255,4	93,3	242,5	88,9	227,7	83,2	210,7	76,9	184,7	67,5	155,5	56,8
40	201,2	73,5	171,9	62,8	129,2	47,2	99,6	36,4	65,1	23,8	30,4	11,1
50	70,1	25,6	51,7	18,9	35,4	12,9	17,5	6,4	14,8	5,4	4,9	1,8
60	23,9	8,7	21,1	7,7	14,8	5,4	6,0	2,2	4,9	1,8	—	—
70	7,9	2,9	6,3	2,3	3,8	1,4	—	—	—	—	—	—
80	3,2	1,2	1,8	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

$NaHCO_3$, cifră inacceptabil de mare. Sînt acceptabile cifrele reprezentînd descompunerea realizată la temperatura de calcinare de 175 și 190°C.

Din analiza diagramelor de descompunere, la aceste două temperaturi, se constată că, după 50 min de staționare în calcinator, conținutul în apă scade de la 14,31 la 2,70%, respectiv la 1,84%, carbonatul și bicarbonatul de amoniu sînt îndepărtate în proporție de 96, respectiv 99%, iar bicarbonatul de sodiu este descompus în proporție de 53, respectiv 71%.

Din analiza cifrelor din tabela 3 se mai poate conchide că o creștere a temperaturii scurtează timpul de calcinare: pentru a ajunge la un procent de descompunere de 99,7%, la temperatura de 190°C, sînt necesare 120 min; iar la temperatura de 205°C — 60 min. Pentru o creștere a temperaturii cu 45°C, respectiv cu 25%, timpul de calcinare se scurtează la jumătate.

Urmărind calitatea produsului ce se obține din calcinator la o productivitate de 150 t/zi, la diferite

Tabela 7

COMPOZIȚIA SODEI OBȚINUTE PRIN CALCINARE TIMP DE 120 MIN, LA DIFERITE TEMPERATURI, kg

Componenți	160°C	175°C	190°C	205°C	220°C	235°C
Na_2CO_3	979,5	984,4	987,1	988,0	989,1	989,7
$NaHCO_3$	12,3	7,4	4,7	3,8	2,9	2,1
NaCl	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Insolubil	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

temperaturi de calcinare, se pot înscrie cifrele din tabela 7. Se observă o îmbunătățire a calității prin creșterea conținutului în Na_2CO_3, o dată cu creșterea temperaturii de calcinare. Compoziția sodei obținute la diferite temperaturi, în condiții uzuale de analiză, se prezintă în tabela 8.

Detaliind analitic procesul de descompunere a bicarbonatului de sodiu brut pentru temperaturile de 175 și 190°C, se obțin cifrele din tabelele 9 și 10.

Tabela 8

COMPOZIȚIA SODEI RECALCULATĂ LA CONDIȚIILE UZUALE DE ANALIZĂ, kg

Componenți	160°C	175°C	190°C	205°C	220°C	235°C
Na_2CO_3	987,3	989,1	990,1	990,4	990,7	991,0
Pierderi la calcinare	4,5	2,7	1,7	1,4	1,1	0,8
NaCl	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Insolubil	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	1 000,0	1 000,0	1 000,0	1 000,0	1000,0	1 000,0
Pierderi prin prăfuire	2,5	2,5	1,9	1,7	1,2	1,1

Se observă că după 60, respectiv 50 min de calcinare operația de descompunere este practic terminată. Se mai observă că descompunerea ultimelor porțiuni de bicarbonat de sodiu are loc foarte greu, într-un timp îndelungat, la temperatură mare, ceea ce demonstrează că solicită foarte intens utilajul din punct de vedere termic.

Tabela 9

DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE SODIU BRUT PRIN CALCINARE LA 175°C, TIMP DE 120 MIN, kg

Timp, min	NH_3	H_2O	CO_2	Gaze total	Na_2CO_3	$NaHCO_3$		
0	—	—	—	—	—	—	Pentru verificare:	
10	3,8	4,1	9,9	17,8	—	—		
20	4,6	7,7	6,9	19,2	—	—	Gaze	909,3
30	2,5	29,9	9,1	41,5	12,0	—	Na_2CO_3	987,6
40	2,2	95,7	61,7	159,6	138,2	—	$NaHCO_3$	7,4
50	1,9	185,7	160,5	248,1	377,1	—	NaCl	7,8
60	0,7	85,3	134,0	220,0	320,0	—	Insolubil	0,4
70	0,1	36,4	52,7	89,2	126,9	—		1 912,5 kg
80	—	6,1	3,9	10,0	9,5	—		
90	—	2,0	0,5	2,5	1,3	—		
100	—	0,2	0,5	0,7	1,3	—		
110	—	0,2	0,5	0,7	1,3	—		
120		—	—	—	—	—		
	15,8	453,3	440,2	909,3	987,6	7,4		

Tabela 10

DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE SODIU BRUT PRIN CALCINARE LA 190°C, TIMP DE 120 MIN, kg

Timp, min	NH_3	H_2O	CO_2	Gaze total	Na_2CO_3	$NaHCO_3$		
0	—	—	—	—	—	—		
10	4,4	4,7	11,5	20,6	—	—	Pentru verificare	
20	6,9	13,7	9,6	30,2	—	—		
30	1,3	41,4	12,2	54,9	24,0	—	Gaze	910,6
40	2,2	145,0	114,2	261,4	263,6	—	Na_2CO_3	989,0
50	0,9	165,2	175,0	341,1	416,5	—	$NaHCO_3$	4,7
60	0,1	62,4	102,4	164,9	246,0	—	NaCl	7,8
70	—	15,4	10,7	26,1	25,9	—	Insolubil	0,4
80	—	5,4	3,9	9,3	9,3	—		1 912,5 kg
90	—	0,2	0,5	0,7	1,3	—		
100	—	0,2	0,5	0,7	1,3	—		
110	—	—	—	—	—	—		
120	—	0,2	0,5	0,7	1,1	—		
	15,8	453,8	441,0	910,6	989,0	4,7		

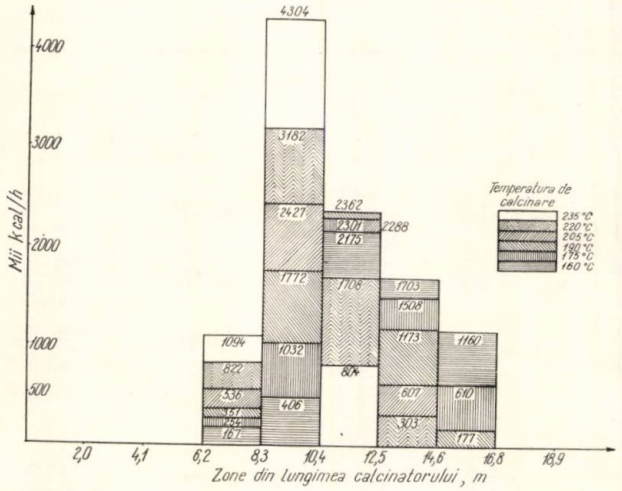


Fig. 2. Solicitarea termică a calcinatorului, pe zone de solicitare.

Pentru calculul solicitării termice a aparatului se ţine seama, în primul rînd, de necesarul de căldură cerut de reacţiile care au loc în timpul descompunerii elementelor ce intră în componenţa bicarbonatului de sodiu brut:

$$2NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O + 178 \text{ kcal/kg } NaHCO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2NH_3 + CO_2 + H_2O + 516 \text{ kcal/kg } (NH_4)_2CO_3$$

$$NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NH_3 + CO_2 + H_2O + 506 \text{ kcal/kg } NH_4HCO_3$$

$$NaHCO_3 + NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + CO_2 + H_2O + NaCl + 750 \text{ kcal/kg } NH_4Cl$$

de temperaturile cu care soda şi gazele părăsesc aparatul de descompunere:

temperatura sodei, °C	160	175	190	205	220	235
temperatura gazelor, °C	130	146	163	180	197	215

precum şi de căldurile specifice ale componenţilor gazelor şi sodei şi de conţinutul caloric al vaporilor de apă:

NH_3	Cs = 0,543
CO_2	Cs = 0,249
Sodă	Cs = 0,273

apa — temperatura, °C	130	146	163	180	197	215
conţinut caloric, kcal	649	654	659	663	667	669

Ţinînd seama de aceşti factori, necesarul de căldură pentru descompunerea bicarbonatului de sodiu brut se prezintă ca în tabelele 11 şi 12 (se dă detaliat numai pentru temperaturile de calcinare de 175 şi 190°C şi pentru 120 min de staţionare).

În tabela 13 se arată consumul efectiv de căldură necesar pentru descompunerea bicarbonatului de sodiu brut, ţinînd seama de pierderile de căldură survenite în timpul calcinării. Din interpretarea acestor cifre se pot trage următoarele concluzii: pentru operaţia de descompunere propriu-zisă se utilizează numai 27—32% din totalul de căldură; 29—33%, respectiv 4,6—5,6% este utilizat pentru încălzirea gazelor şi a sodei ce părăseşte calcinatorul; circa 2% pentru lucrul mecanic efectuat de gaze;

Tabela 11

NECESARUL DE CĂLDURĂ PENTRU DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE SODIU BRUT LA O TEMPERATURĂ DE CALCINARE DE 175°C, kcal/t, SODĂ

Timp, min	Pentru descompunere	Pentru încălzire		Total, kcal
		gaze 146°C	sodă 175°C	
0	—	—	—	—
10	9 007	3 342	—	12 349
20	7 344	5 653	—	12 997
30	7 586	20 084	573	28 243
40	43 038	65 005	6 603	114 646
50	110 232	127 430	18 018	255 680
60	91 474	60 712	15 290	167 476
70	35 951	25 732	6 063	67 746
80	2 670	4 131	454	7 255
90	356	1 326	62	1 744
100	356	149	62	567
110	356	149	62	567
120	—	—	—	—
	308 370	313 713	47 187	669 270

Tabela 12

NECESARUL DE CĂLDURĂ PENTRU DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE SODIU BRUT LA O TEMPERATURĂ DE CALCINARE DE 190°C, kcal/t SODĂ

Timp min	Pentru descompunere	Pentru încălzire		Total, kcal
		gaze 163°C	sodă 190°C	
0	—	—	—	—
10	10 423	3 953	—	14 376
20	10 597	10 029	—	20 626
30	9 100	27 893	1 246	38 239
40	78 825	100 384	13 673	192 882
50	119 420	116 050	21 604	257 074
60	69 541	46 287	12 760	127 588
70	7 298	10 583	1 343	19 224
80	2 634	3 717	482	6 833
90	356	152	67	575
100	356	152	67	575
110	—	—	—	—
120	320	152	57	529
	308 870	318 352	51 299	678 521

circa 3,8% reprezintă pierderi prin radiaţie, iar 25—30% pierderi prin gazele de ardere.

Convertirea în combustibil uzual este dată în tabela 15 (combustibil convenţional cu 7 000 kcal/kg şi gaze naturale cu 8 050 kcal/m³). Se relevă echivalenţa cu cifrele practicate de uzinele româneşti de sodă.

Prin interpretarea cifrelor din tabela 13 se mai poate trage concluzia că este mai avantajos să se utilizeze o temperatură de calcinare mai redusă. Se observă, de asemenea, că pentru a se obţine o îmbunătăţire a calităţii sodei (o creştere a conţinutului în Na_2CO_3) cu 1%, este necesar un consum sporit cu 20% combustibil, consum care nu se justifică economic. Apare raţional ca concentraţia sodei în Na_2CO_3 să se limiteze la prevederile STAS, adică să

Tabela 13

CONSUMUL EFECTIV DE CĂLDURĂ kcal/t SODĂ

Temperatură de calcinare, °C	Pentru descompunere	%	Pleacă cu gazele	%	Pleacă cu soda	%	Total util	%
160	308 549	46,6 32,9	309 763	46,9 33,1	43 147	6,5 4,6	661 459	100,0 70,6
175	308 690	46,1 31,9	313 862	46,8 32,4	47 240	7,1 4,9	669 792	100,0 69,2
190	308 870	45,5 30,9	318 352	46,9 32,0	51 299	7,6 5,1	678 521	100,0 68,0
205	309 030	45,0 30,2	322 252	46,9 31,4	55 405	8,1 5,4	686 687	100,0 67,0
220	309 192	44,4 29,1	326 101	47,0 30,6	59 464	8,6 5,6	694 757	100,0 65,3
235	309 333	44,1 27,4	327 588	46,8 29,0	63 569	9,1 5,6	700 490	100,0 62,0

Temperatura de calcinare	Util		Pentru lucrul mecanic efectuat de gaze		Pentru radiaţie		Pierderi prin gaze ardere		Total consum
160	661 459	70,6	19 675	2,0	31 855	3,4	233 911	25,0	936 900
175	669 792	69,2	20 329	2,1	33 215	3,4	245 432	25,3	968 768
190	678 521	68,0	20 983	2,1	35 559	3,6	262 964	26,3	998 027
205	686 687	67,0	21 531	2,1	37 134	3,6	280 262	27,3	1 025 604
220	694 757	65,3	22 885	2,2	40 900	3,8	305 440	28,7	1 063 982
235	700 490	62,0	24 867	2,2	46 344	4,1	358 639	31,7	1 130 340

se asigure minimum 98% Na_2CO_3, caz în care calcinarea bicarbonatului de sodiu brut se poate realiza la 175°C, în extremă la 190°C. Aceste temperaturi duc la o utilizare raţională şi redusă de combustibil 138 kg/t, respectiv 120 m³/t. Orice depăşire duce la un consum de combustibil nejustificat.

Dacă se analizează aspectul solicitării termice a materialului din care este confecţionat calcinatorul, rezultă că practic cea mai solicitată zonă este secţiunea cuprinsă între 6 şi 16 m de la capătul de alimentare al calcinatorului (zona haşurată). Nivelul acestei solicitări este redat în tabela 14.

Se observă că, pe măsură ce temperatura de calcinare creşte, procentajul de căldură folosită util scade, crescînd în schimb pierderile prin radiaţie şi cu gazele arse.

Din cantitatea de căldură utilă (descompunere + încălzirea gazelor şi a sodei) circa 46% se evacuează cu vaporii de apă ce părăsesc sistemul. Din tabela 16

Tabela 14

SOLICITAREA TERMICĂ A CALCINATORULUI DE BICARBONAT DE SODIU BRUT ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURA DE CALCINARE, LA O ÎNCĂRCARE DE 150 T/ZI SODĂ CALCINATĂ, kcal/h

Distanţa de la capul de alimentare „m"	Temperatura de calcinare, °C					
	160	175	190	205	220	235
6,2—8,3	167	254	351	536	822	1 094
8,3—10,4	406	1 032	1 772	2 427	3 181	4 304
10,4—12,5	2 175	2 301	2 362	2 288	1 708	804
12,5—14,6	1 703	1 508	1 173	607	303	73
14,6—16,8	1 160	610	177	106	61	—

Notă:

— Distanţele corespund de la 30 pînă la, respectiv, 70 min de calcinare.
— Încărcarea termică orară în mii cal = valorile din tabelele 11 şi 12 $\times \frac{\text{consumul total de combustibil}}{\text{consumul util de combustibil}} \times \frac{150}{24}$

Tabela 15

COMBUSTIBILUL UZUAL (7 000 şi 8 050 kcal) CONSUMAT PENTRU ACOPERIREA NECESARULUI DE CĂLDURĂ LA DIFERITE TEMPERATURI DE CALCINARE A BICARBONATULUI DE SODIU BRUT, kg/t, RESPECTIV m³/t SODĂ

Temperatură, °C	160	175	190	205	220	235
Necesar de căldură, kcal/t	936 900	968 768	998 027	1 025 604	1 063 982	1 130 340
Combustibil convenţional, kg/t	134	138	143	147	152	161
Gaze naturale, m³/t	116	120	124	127	132	140

Tabela 16

VOLUMUL DE GAZE CE SE DEGAJĂ LA DESCOMPUNEREA BICARBONATULUI DE SODIU BRUT CALCINAT LA 190°C GAZELE AU 163°C

Timp, min	NH_3		CO_2		H_2O		Total gaze	
	kg	m³	kg	m³	kg	m³	kg	m³
10	4,4	9,1	11,5	9,3	4,7	16,5	20,6	34,9
20	6,9	14,3	9,6	7,8	13,7	48,0	30,2	70,1
30	1,3	2,7	12,2	9,9	41,4	144,9	54,9	157,5
40	2,2	4,6	114,2	92,8	145,0	507,5	261,4	604,9
50	0,9	1,9	175,0	142,3	165,2	578,2	341,1	722,4
60	0,1	0,2	102,4	83,3	62,4	218,4	164,9	301,9
70	—	—	10,7	8,7	15,4	53,9	26,1	62,6
80	—	—	3,9	3,2	5,4	18,9	9,3	22,1
90	—	—	0,5	0,4	0,2	0,7	0,7	1,1
100	—	—	0,5	0,4	0,2	0,7	0,7	1,1
110	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	0,5	0,4	0,2	0,7	0,7	1,1
	15,8	32,8	441,0	358,5	453,8	1588,4	910,6	1979,7

* Notă

NH_3 0,77 kg/m³ —163°C→ 0,482 kg/m³
CO_2 1,965 kg/m³ 1,230 kg/m³
H_2O 3,5 kg/m³

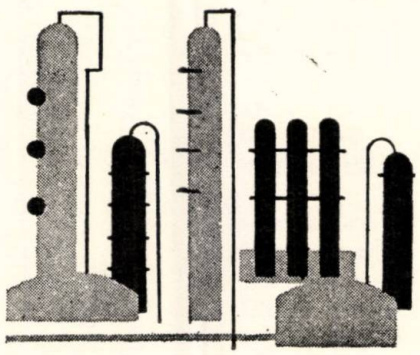
se observă că la fiecare tonă de sodă se evacuează circa 450 kg apă (60% provenind din umiditatea bicarbonatului), care reprezintă circa 50% din cantitatea totală de gaze ce părăsesc calcinatorul. Volumul acestei ape reprezintă însă 80% din volumul gazelor evacuate, ceea ce duce la o viteză de circulație în tambur de 1,2 m/s.

Tot din tabela 16 se pot trage concluzii asupra raportului între cei trei componenți ai gazelor ce se degajă la descompunerea bicarbonatului de sodiu brut prin calcinarea la 190°C. Dată fiind cantitatea mare de gaze, se pot aprecia efectul fluidizării și nivelul de agitare ce se realizează în timpul calcinării.

La 11,95 t bicarbonat de sodiu brut, cît se introduce orar în calcinator — cu un volum de circa 20 m³ —, se degajă circa 12 000 m³ gaze raportul solid-gaz fiind 1/600 în zona 6—16 m (prima jumătate a calcinatorului).

Bibliografie

1. Peteu, I. și Dumitru, N. Tehnologia sodei și a produselor sodice. Ed. de stat didactică și pedagogică, București, 1960.
2. Peteu, I. și Dumitriu, N. Manufacture of soda. Ed. de stat didactică și pedagogică, București, 1966.
3. Te-Pan-Hou. Proizvodstvo sodii. Goshimizdat – Moskova, 1948.
4. Zelikin, M. B. Proizvodstvo kaliținirovaniiu sodii, Goshimizdat – Moskova, 1959.



F. Oprea, M. Ienciu și N. Panait

Considerații privind procesele fizico-chimice ce au loc la sinterizarea nefelinelor

Lărgirea bazei de materii prime, în metalurgia aluminiului este de mare importanță pentru țara noastră; rezervele de bauxită existente nu pot acoperi necesarul decît pentru un număr relativ mic de ani, producția în perspectivă fiind asigurată de alte minereuri cu conținut de alumină, ca: nefelinele, cenușile de la termocentrale, argile etc.

Zăcămintele de nefelină se cunosc din anul 1861, fiind studiate de A. Brelhoupt, V. Ianovici, A. Codarcea și alții. Minereul de nefelină de la Ditrău este de tip nefelinic sienitic, avînd în medie compoziția: 19—23% Al_2O_3; 52—56% SiO_2; 1,2—4,5% $Fe_2O_3 + FeO$; 7—10% Na_2O; 2—6% K_2O; 0,2—1,8% TiO_2; 0,3—2,5% CaO; 0,5—1,5% MgO; 0,8—1,8% Cl_2; 0,2—0,5% H_2O și 0,1—0,25% P_2O_5.

Numeroși cercetători au căutat să determine posibilitățile de prelucrare a nefelinelor, în vederea valorificării complexe a acestora, considerînd că una dintre tehnologiile cele mai adecvate este sinterizarea cu var și sodă, urmată de leșierea sinterului și precipitarea hidroxidului de aluminiu [1, 3, 4]. În timpul sinterizării, trebuie să se creeze astfel de condiții, încît să se asigure formarea compușilor de aluminiu solubili în operația ulterioară de leșiere, evitîndu-se, pe cît este posibil, trecerea în soluție a bioxidului de siliciu și a desfășurării unor reacții chimice, care duc la formarea compușilor cu alumină insolubili în soluții alcaline.

1. Interacțiunea principalilor componenți în timpul sinterizării

La sinterizare, cele mai importante reacții au loc în sistemele formate din următorii componenți: Na_2O, CaO, Al_2O_3 și SiO_2. În condițiile industriale procesele fizico-chimice au un caracter complex, deoarece o parte dintre reacții se desfășoară în fază solidă, la temperaturi sub punctul de topire a încărcăturii, cînd nu se realizează un echilibru în sistem. Ca atare, reacțiile chimice încep înainte de apariția primelor porțiuni de fază lichidă. Pentru a se asigura o viteză mai mare și o desfășurare cît mai completă a reacțiilor, este necesar ca sinterizarea șarjelor de nefelină să se efectueze, la temperaturi la care materialul este parțial topit.

Studiile reacțiilor în faza solidă, pentru amestecurile de componenți care dau mai mulți compuși, au arătat că produsele de reacție se formează succesiv, produsul primar fiind același, independent de raportul dintre componenții inițiali în sistemul respectiv.

a. *Sistemul* Al_2O_3 — Na_2OC. Reacția chimică principală între Na_2CO_3 și Al_2O_3 începe aproximativ la 700°C, cu o viteză extrem de mică. La 800°C reacția se termină complet după 40 de ore. O dată cu creșterea temperaturii, viteza reacției se mărește, astfel încît la 1 150°C ea este terminată complet după o oră (fig. 1). În funcție de raportul dintre Al_2O_3 și sodă din încărcătură, în timpul sinterizării se pot forma mai mulți aluminați: $Na_2O \cdot Al_2O_3$; $2Na_2O \cdot Al_2O_3$; $3Na_2O \cdot Al_2O_3$ etc. Analizele fazice efectuate [1, 2, 8] au arătat că în sinter se găsește în cantitatea cea mai mare metaaluminatul de sodiu, care se poate forma conform reacțiilor:

$$Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \quad (1)$$

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2 \quad (2)$$

$$Na_2CO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 \quad (3)$$

$$Na_2CO_3 + 2CaCO_3 + Al_2O_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2CaO \cdot SiO_2 + 3CO_2 \quad (4)$$

În funcție de conținutul de Na_2O se poate forma combinația 0,8 $Na_2O \cdot Al_2O_3$; la temperaturi mai mari de 1 100°C această combinație se descompune, formîndu-se: $Na_2O \cdot 11\ Al_2O_3$ și Na_2O, care se volatilizează, contribuind la creșterea pierderilor de alcalii. La periferia granulelor sinterizate, s-a constatat prezența combinației 0,8 $Na_2O \cdot Al_2O_3$, iar în interior $Na_2O \cdot Al_2O_3$. Cînd se lucrează cu valori mari ale raportului Na_2O: Al_2O_3, aluminatul de sodiu poate să reacționeze cu SiO_2, formînd silicoaluminatul de sodiu. Conform cercetărilor lui Brownmiller și Bogg [5], în

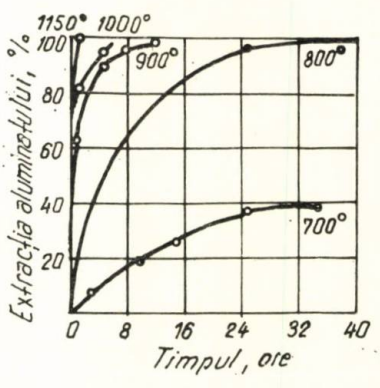


Fig. 1. Randamentul de formare a aluminatului la încălzirea amestecului Al_2O_3 și Na_2CO_3.

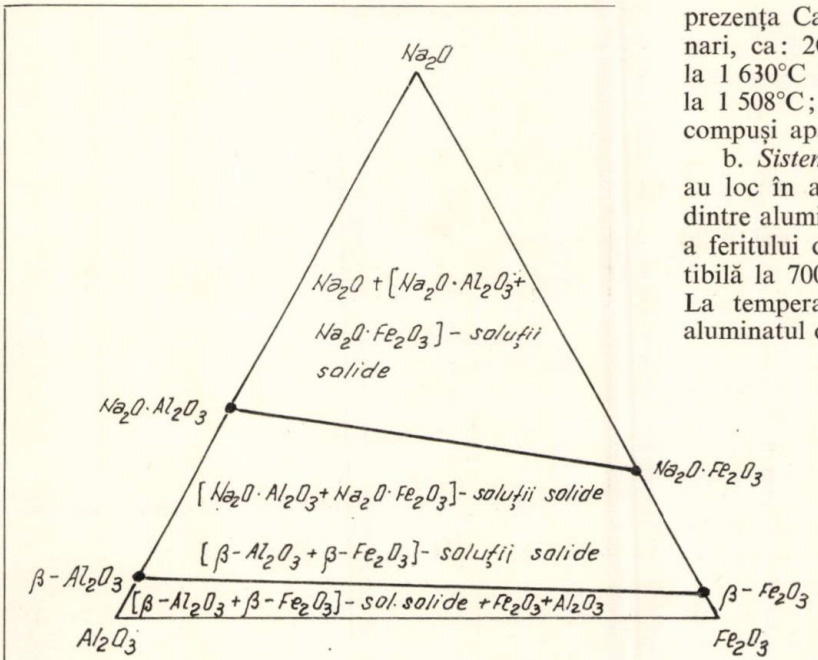


Fig. 2. Diagrama compuşilor fazici din sistemul Al_2O_3—Na_2O—Fe_2O_3.

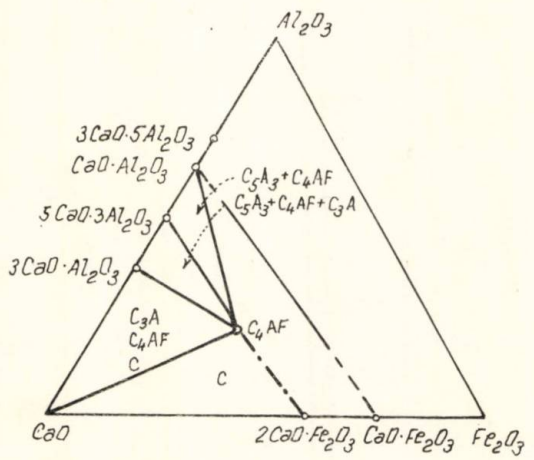


Fig. 3. Diagrama de echilibru a sistemului CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3.

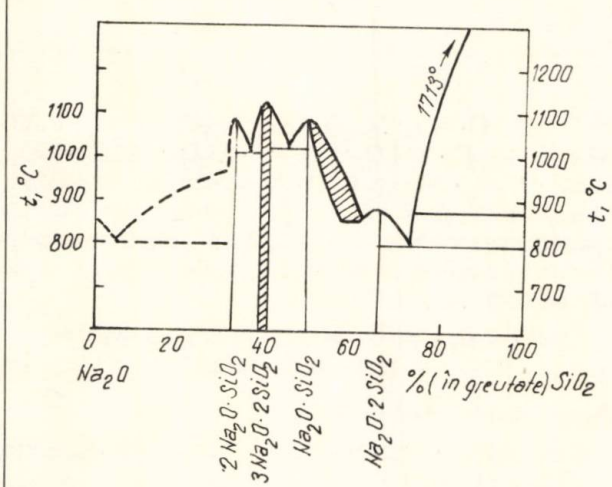


Fig. 4. Diagrama de echilibru a sistemului Na_2O — SiO_2.

prezenţa CaO se pot forma o serie de compuşi ternari, ca: $2CaO \cdot 2Na_2O \cdot 5Al_2O_3$, care se descompune la 1 630°C şi $8CaO \cdot Na_2O \cdot 3Al_2O_3$, care se topeşte la 1 508°C; în timpul sinterizării nefelinelor aceşti compuşi apar în cantităţi neînsemnate.

b. *Sistemul* Fe_2O_3 — Na_2O. Procesele chimice care au loc în acest sistem decurg mai intens decît cele dintre alumină şi sodă. Reacţia principală de formare a feritului de sodiu începe la 500°C, devine perceptibilă la 700°C şi este complet terminată la 1 000°C. La temperaturi mai mari de 900°C, se formează aluminatul de sodiu, conform reacţiei (7):

$$\left.\begin{aligned} &Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow \\ &\rightarrow Na_2O \cdot Fe_2O_3 + CO_2 \end{aligned}\right\} \text{sub } 900°C \quad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} &Fe_2O_3 + Na_2O \rightarrow \\ &\rightarrow Na_2O \cdot Fe_2O_3 \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + Fe_2O_3 \quad t > 900°C \quad (7)$$

Fe_2O_3 micşorează temperatura de topire a sinterului. Feritul de sodiu — $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ reacţionează cu $Na_2O \cdot Al_2O_3$ (fig. 2), formînd o soluţie solidă de tipul $Na_2O \cdot mAl_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ [11] din care nu se mai poate extrage Al_2O_3 la leşiere, micşorîndu-se randamentul de extracţie a aluminei cu circa 7%. Feritul de calciu $2CaO \cdot Fe_2O_3$, care apare în sistem la 800°C, reacţionează cu $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, formînd compusul $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (fig. 3), care, de asemenea, nu se descompune la leşiere şi cauzează pierderi de alumină. $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ care se formează la 800°C, reacţionează cu silicatul bicalcic, dînd un eutectic ce conţine 37% $2CaO \cdot SiO_2$ cu temperatură de topire de 1 100°C.

Conform cercetărilor lui O. I. Arakelian [7], la interacţiunea silicatului bicalcic cu feritul de sodiu, se formează un compus de forma: $2Na_2O \cdot 8CaO \cdot 5SiO_2$, separîndu-se sub formă de faze independente oxizii de fier. În felul acesta, alcaliile se leagă într-un compus rezistent, iar oxizii de fier pot reacţiona cu aluminatul de sodiu, formînd din nou soluţia solidă indicată. Rezultatele experimentale confirmă faptul că extracţia de alumină de peste 80% se obţine cînd conţinutul de oxizi de fier din nefelină nu este mai mare de 7%. În scopul micşorării influenţei oxizilor de fier asupra randamentului de extragere a aluminei, s-a încercat să se înlocuiască soda cu calcar. Rezultatele obţinute arată că nu este o cale indicată, deoarece formarea feritului de calciu (care în timpul leşierii se descompune parţial), provoacă o reducere a extracţiei oxidului de aluminiu cu 5—7%.

c. *Sistemul* SiO_2 — Na_2O (fig. 4). În acest sistem pot să apară o serie de compuşi: $Na_2O \cdot SiO_2$ (1 089°C), $Na_2O \cdot 2SiO_2$ (879°C) şi $2Na_2O \cdot SiO_2$ (927°C). Interacţiunea dintre componenţii sistemului SiO_2 — Na_2O se desfăşoară foarte intens la 800—900°C, formîndu-se, în special $Na_2O \cdot SiO_2$ [3].

În prezenţa Al_2O_3 (fig. 5), la 1 200°C, se formează aluminatul de sodiu şi $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, care se topeşte la 1 520°C. $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ apare, de obicei, în sinterele puternic alcaline, în care raportul molar Na_2O: $Al_2O_3 > 1{,}2$. El este întotdeauna asociat cu $3CaO \cdot SiO_2$, deoarece excesul de sodă care favorizează apariţia aluminatului de sodiu, dă posi-

bilitatea acestuia să reacţioneze cu SiO_2, cu formarea silicoaluminatului de sodiu, înainte să apară β — $2CaO\ SiO_2$. În felul acesta, CaO care rămîne în exces faţă de SiO_2 necesar formării lui β — $2CaO \cdot SiO_2$, duce la apariţia compusului $3CaO \cdot SiO_2$:

$$6CaO + 4SiO_2 + Na_2O \cdot Al_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 + \\ + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + CaO \quad (8)$$

În sinterul puternic alcalin, Na_2O în exces formează cu $2CaO \cdot SiO_2$ combinaţii complexe de tipul: $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$, Na_2CaSiO_4, $Na_4Ca\ (SiO_3)_3$ etc., care produc greutăţi la spălarea nămolurilor, micşorînd randamentul de extracţie a aluminei la leşiere.

Cînd reacţiile se desfăşoară la temperaturi joase (sub 900°C) în produsele finale se constată prezenţa compuşilor $Na_2O \cdot SiO_2$ şi $Na_2O \cdot Al_2O_3$; în felul acesta, la temperaturi relativ joase se formează silicatul de sodiu, iar la temperaturi ridicate se favorizează apariţia aluminosilicatului de sodiu.

d. *Sistemul* Al_2O_3 — CaO (fig. 6). În sistemul binar CaO — Al_2O_3 sînt cunoscuţi mai mulţi compuşi: $3CaO \cdot Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$ şi $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ cu temperaturile de topire de 1 535, 1 455, 1 600 şi, respectiv 1 720°C. Se mai poate forma $CaO \cdot 6Al_2O_3$ — cu temperatura de topire de 1 850°C. După unele cercetări, compusul $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ ar corespunde formei $12\ CaO \cdot 7Al_2O_3$ (care apare la sinterele obţinute sub 1 200°C), iar combinaţia $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ poate să aibă forma $CaO \cdot 2Al_2O_3$. Toţi aceşti compuşi se dizolvă numai în soluţii de sodă sau aluminaţi [3].

Reacţia între CaO şi Al_2O_3 începe la 1 000—1 100°C formîndu-se la început $CaO \cdot Al_2O_3$. La ridicarea temperaturii (peste 1 250°C) compoziţia aluminatului de calciu format se apropie de raportul dintre CaO şi Al_2O_3 din încărcătură, iar la 1 400°C practic tot varul intră în reacţie cu Al_2O_3.

e. *Sistemul* SiO_2 — CaO (fig. 7). În acest sistem se formează o serie de compuşi chimici şi soluţii solide [10, 12], dintre care cei mai importanţi sînt: metasilicatul de calciu, $CaO \cdot SiO_2$ (cu temperatura de topire de 1 590°C), silicatul de calciu $3CaO \cdot 2SiO_2$ (1 475°C), silicatul bicalcic $2CaO \cdot SiO_2$ (2 120°C) şi silicatul tricalcic $3CaO \cdot SiO_2$ (1 900°C). Reacţiile în sistemul CaO — SiO_2 încep să se desfăşoare la 1 100°C, formîndu-se la început metasilicatul de calciu. Silicatul tricalcic $3CaO \cdot SiO_2$ se formează în sinter într-un domeniu larg de temperaturi peste 1 200°C. Prezenţa sa este însoţită de o extracţie scăzută de alumină. Cu cît culoarea sinterului este mai închisă (în miezul granulelor sinterizate), cu atît conţinutul în silicat tricalcic este mai ridicat, iar $\eta_{Al_2O_3}$ la solubilizare mai mic. În domeniul temperaturilor 1 150—1 250°C apare silicatul bicalcic, care la creşterea temperaturii poate intra în reacţie cu ceilalţi componenţi ai încărcăturii. β-Silicatul bicalcic care predomină în sinter nu trece în forma γ (care ar avea ca efect prăfuirea acestuia), din cauza efectului stabilizator al Na_2O. Creşterea raportului Na_2O: Al_2O_3 peste 0,8 are ca efect apariţia compusului $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$. În prezenţa Al_2O_3 în cîmpurile conturate din sistemul ternar CaO — SiO_2 — Al_2O_3 (fig. 8) pot să cristalizeze 14 compuşi: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot 2SiO_2$; $2CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot 5Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $3CaO \cdot Al_2O_3$; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ şi $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Strokov, Musiakov şi Volkov [1], arătînd posibilitatea micşorării modulului R_2O/Al_2O_3 la sinterizarea nefelinelor ca rezultat al sublimării alcaliilor au presupus că, pe lîngă reacţia principală:

$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 = 2\ (2CaO \cdot SiO_2) + \\ + R_2O \cdot Al_2O_3 + 4CO_2 \quad (9)$$

mai pot decurge următoarele reacţii:

$$Al_2O_3 \text{ liber} + \beta\text{ — }2CaO \cdot SiO_2 = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \quad (10)$$

$$\beta\text{ — }2CaO \cdot SiO_2 + CaO = 3CaO \cdot SiO_2 \quad (11)$$

$$mAl_2O_3 + nCaO = nCaO \cdot mAl_2O_3 \quad (12)$$

$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CaO = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + R_2O \quad (13)$$

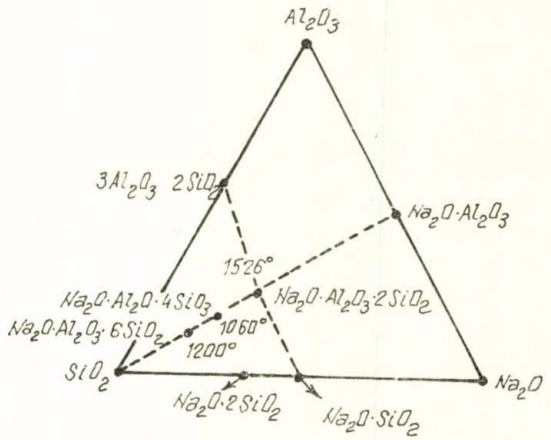


Fig. 5. Diagrama de echilibru a sistemului SiO_2 — Al_2O_3 — Na_2O.

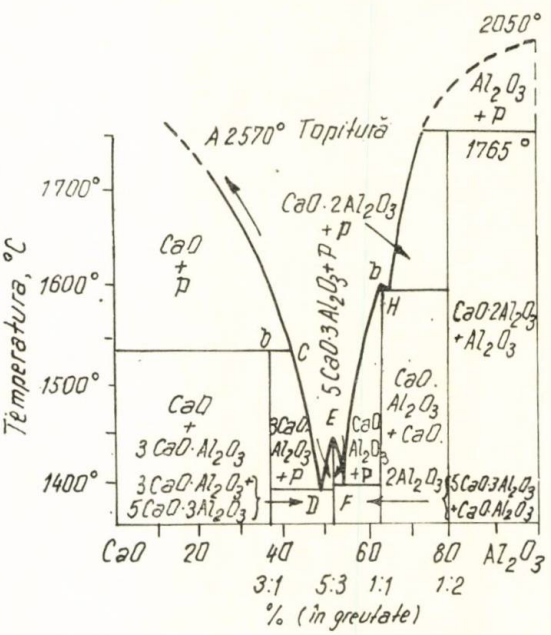


Fig. 6. Diagrama de echilibru a sistemului CaO — Al_2O_3.

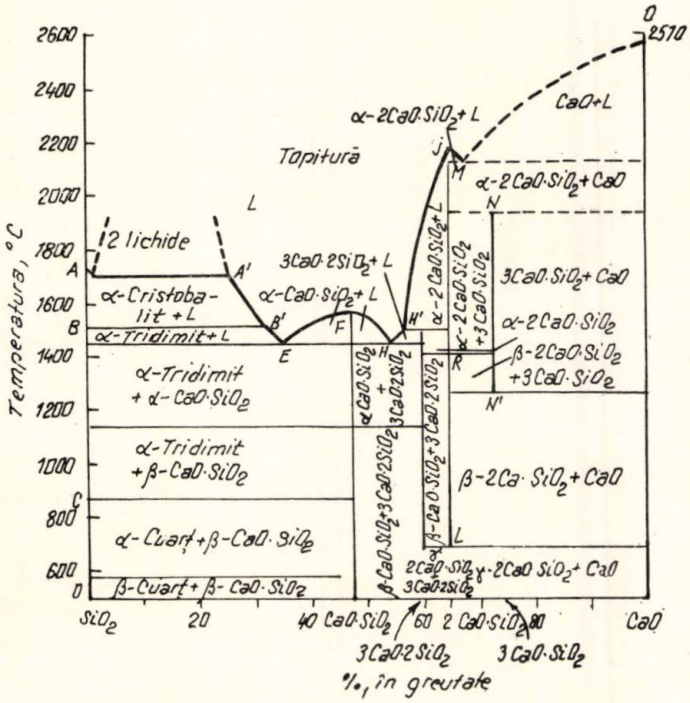


Fig. 7. Diagrama de echilibru a sistemului SiO_2—CaO.

Silicoaluminatul de calciu ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) se formează, de obicei, la suprafața granulelor în urma descompunerii aluminatului de sodiu în Al_2O_3, care reacționează cu β — $2CaO \cdot SiO_2$; cantitatea formată se mărește cu creșterea duratei de menținere a sinterului la temperaturi înalte.

În prezența Na_2O în sistemul ternar CaO — SiO_2 — Na_2O (fig. 9), studiat de B o w e n [6], se formează 10 compuși, dintre care cei mai importanți sînt de forma: $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$; $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ și $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ cu temperaturile de topire de 1 284, 1 141 și 1 047°C.

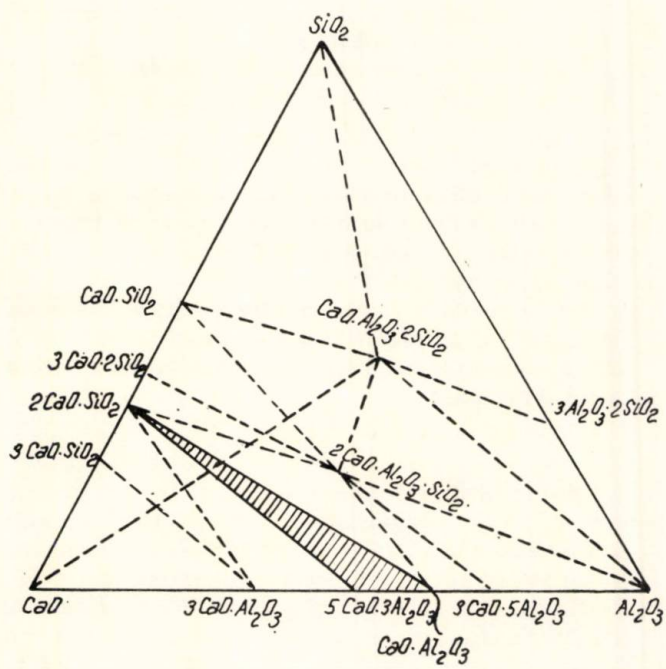


Fig. 8. Diagrama de echilibru a sistemului CaO—Al_2O_3—SiO_2.

Formarea în sinter a compușilor de tipul helenitei și anortitei duce la scăderea extracției în alumină, deoarece la solubilizarea cu soluții alcaline sau sodice acestea sînt practic insolubile. Pentru evitarea rămînerii acestor combinații în sinter, este necesar să se asigure desfășurarea următoarelor reacții:

$$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CaO = 2CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 \quad (14)$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaO = 2(2CaO \cdot SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3 \quad (15)$$

2. Considerații privind cinetica sinterizării nefelinelor

Viteza reacțiilor în fază solidă între principalii componenți la sinterizarea nefelinelor crește cu micșorarea dimensiunilor particulelor și cu mărirea tem-

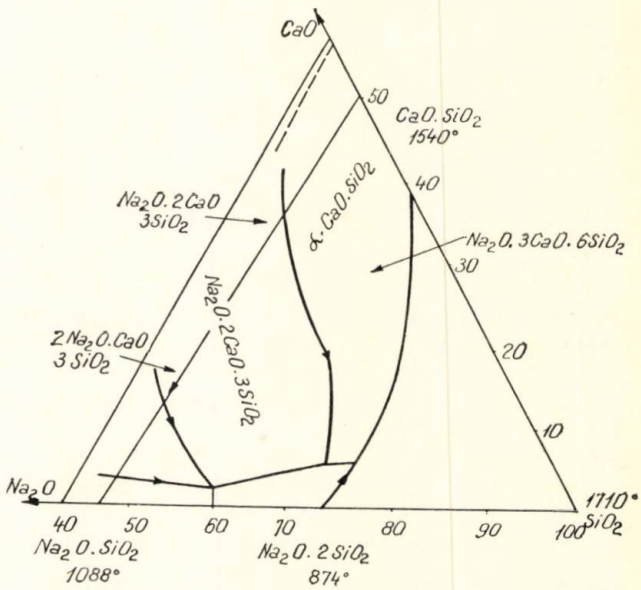


Fig. 9. Diagrama de echilibru Na_2O — CaO — SiO_2.

peraturii. Valoarea acestei viteze este condiționată în mare măsură de procesele de difuziune și ea poate fi determinată pornind de la următoarea relație:

$$\frac{dy}{dz} = D\frac{C_0}{y}, \quad (16)$$

unde:

y este grosimea stratului de reacție;
z — timpul cît durează reacția;
D — coeficientul de difuziune;
C_0 — concentrația substanței care difuzează la granița cu stratul de reacție;

sau:

$$y^2 = 2kz + I \quad (17)$$

cînd: $z = 0$; $y = 0$ și $I = 0$ se obține relația (3):

$$y^2 = 2kz, \quad (18)$$

care permite să se calculeze viteza reacțiilor în stare solidă în procesul de sinterizare a nefelinelor.

Deoarece măsurarea experimentală a grosimii stratului de reacție este îngreuiată din cauza dimen-

siunilor mici ale acestuia, s-a utilizat o altă mărime uşor de determinat prin metode analitice, denumită gradul de transformare „x", care se poate calcula cu ajutorul relaţiei:

$$y = r\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{100}}\right), \tag{19}$$

unde r este raza medie a granulei.

Înlocuind pe y în relaţia (18) se obţine:

$$r^2\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{100}}\right)^2 = 2kz \tag{20}$$

sau:

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{100}}\right)^2 = \frac{2k}{r^2}\, z = k''z \tag{21}$$

unde:

$k'' = \frac{2k}{r^2}$ este constanta vitezei de reacţie la o rază „r" dată.

Viteza reacţiilor în fază solidă de tipul:

$$A \text{ fază solidă} \rightarrow AB \text{ fază solidă} \tag{22}$$

este condiţionată de procesele de difuziune, care pot fi caracterizate prin coeficientul de difuziune:

$$D = C_1\, e^{-\frac{a}{T}} = C_1\, e^{-\frac{q}{RT}}, \tag{23}$$

unde:

C_1, a şi q sînt constante;
R — constanta generală a gazelor.

Coeficientul de difuziune, fiind funcţie de grosimea stratului de reacţie şi de durata procesului în condiţii izoterme, poate fi calculat cu ajutorul ecuaţiei:

$$y^2 = 2\,D\,C_0\,z = 2\,C_0\,C_1\,z\,e^{-\frac{a}{T}} \tag{24}$$

Din ecuaţiile (17) şi (22) se obţine:

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{100}}\right)^2 = \frac{2\,C_0\,C_1\,z\,e^{-\frac{a}{T}}}{r^2} \tag{25}$$

Dacă $\frac{2\,C_0\,C_1\,z}{r^2} = C$ şi $k''z = k$, (26)

prin egalarea expresiilor (19) şi (26)se obţine:

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{100}}\right)^2 = k_z'' = C\,e^{-\frac{a}{T}} = k \tag{27}$$

sau:

$$k = C\,e^{-\frac{a}{T}} = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{x}{100}}\right)^2 \tag{28}$$

respectiv:

$$\log k = \log C - \frac{a}{2{,}303\,T} \tag{29}$$

Cu toate că relaţia (18) coincide cu unele date experimentale, este totuşi o relaţie aproximativă, deoarece include numai raza medie a reactanţilor. Din această cauză ea este aplicabilă pentru amestecuri cu granulaţie fină şi cu dimensiuni ale particulelor apropiate. În realitate, cantitatea substanţelor care se formează în urma reacţiilor în fază solidă, depinde, înainte de toate, de granulele ce acoperă componentul.

Luînd în considerare aceste date, Ginstling, Bronstein [13] şi Carter [14] au dat următoarele relaţii:

$$1 - 2/3\ \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{k\,\tau}{V_B^2} \tag{30}$$

respectiv:

$$\frac{z - [1 + (z-1)\,\alpha]^{2/3} - (z-1)\,(1-\alpha)^{2/3}}{2\,(z-1)} = \frac{k\,\tau}{V_B^2} \tag{31}$$

unde:

α este gradul de reacţie a produselor B în timpul τ;
k — constanta vitezei de reacţie;
V_B — raza iniţială a particulei de produs B;
z — raportul între volumul de produs AB obţinut, faţă de volumul de materiale iniţiale.

În acest caz, valoarea constantei vitezei de reacţie se poate calcula cu relaţia dată de Ginstling şi Bonstein [13]:

$$\frac{k}{2\,D} = \frac{C_0}{\varepsilon} \tag{32}$$

unde:

D este coeficientul de difuziune;
C_0 — concentraţia molară a materialului A la graniţa fazei A/AB;

$$\varepsilon = \frac{\rho m\,\mu_i}{\mu}$$

unde:

ρ este greutatea specifică a lui AB;
m — coeficientul stoichiometric, care indică cantitatea de moli de A ce reacţionează cu un mol de B;
μ — greutatea moleculară a lui AB;
μ_1 — greutatea moleculară a lui A.

Expresiile (27) şi (28) care dau cinetica procesului de sinterizare în cazul unor particule de raze diferite sînt foarte utile, putîndu-se aplica practic la determinarea timpului τ de menţinere a şarjei în cuptorul de sinterizare necesar pentru ca reacţiile de interacţiune să se desfăşoare în întregime.

Variaţia vitezei reacţiei în faza solidă, în funcţie de temperatură, se exprimă pentru cazul general la o desfăşurare izotermă a reacţiei, prin ecuaţia cunoscută a lui Arrhenius:

$$V = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Avînd în vedere diferenţa între vitezele de reacţie ale diferiţilor componenţi din încărcătură, ordinea sinterizării se prezintă astfel: la 700°C începe formarea aluminatului de sodiu, care se termină la 800°C. Soda reacţionează cu Fe_2O_3 la 800°C, cu formarea $Na_2O \cdot Fe_2O_3$. Tot la această temperatură, CaO cu Fe_2O_3 formează $2CaO \cdot Fe_2O_3$; prin urmare, la 800°C în încărcătură se va afla: aluminat de sodiu, ferit de

sodiu, ferit bicalcic, carbonat de calciu nedescompus, bioxid de siliciu. La 900°C se formează α — $2CaO \cdot SiO_2$; la această temperatură $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ reacţionează cu $Na_2O \cdot Al_2O_3$, formînd o soluţie solidă de tipul $Na_2O \cdot mAl_2O_3 \cdot nFe_2O_3$, iar cu $2CaO \cdot SiO_2$, formează un eutectic cu 37% $2CaO \cdot SiO_2$, cu temperatura de topire de 1 100°C. La 1 000°C se formează $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, iar la 1 150°C apare compusul $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Tot la această temperatură, $2CaO \cdot Fe_2O_3$ reacţionează cu $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, cu formare de $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, iar la 1 200°C compusul $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ începe să se transforme în $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. În apropiere de 1 300°C α — $2CaO \cdot SiO_2$ se transformă în β — $2CaO \cdot SiO_2$.

Prin urmare, în urma desfăşurării reacţiilor, care au loc în timpul sinterizării, în compoziţia sinterului obţinut pot să apară următorii componenţi: $Na_2O \cdot Al_2O_3$; $K_2O \cdot Al_2O_3$; $Na_2O \cdot Fe_2O_3$; $K_2O \cdot Fe_2O_3$; $Na_2O \cdot SiO_2$; $K_2O \cdot SiO_2$; $Na_2O \cdot TiO_2$; $K_2O \cdot TiO_2$; $CaO \cdot Al_2O_3$ $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $CaO \cdot Fe_2O_3$; $2CaO \cdot SiO_2$; $2CaO \cdot Al_2O_3$; $CaO \cdot TiO_2$ etc.

Cantitatea alcaliilor (R_2O) din încărcătură trebuie calculată astfel, încît să asigure transformarea tuturor oxizilor (Al_2O_3, Fe_2O_3 şi TiO_2) în compuşi corespunzători (aluminaţi, feriţi, titanaţi etc.). Prin cercetările efectuate s-a ajuns la concluzia că gradul ridicat de extragere a aluminei din sinter se realizează în condiţiile cînd există următoarele rapoarte între oxizii reactanţi: $R_2O : Al_2O_3 \cong 1$ şi $CaO : SiO_2 \cong 2$. Strokov şi Itkin [2] au arătat că, o dată cu creşterea temperaturii, se măreşte continuu masa specifică a sinterului, scade porozitatea şi creşte procentul de alumină solubilă. Scăderea $\eta_{Al_2O_3}$ cu 5% la un raport molar alcalin 0,7 se explică prin insuficienţa adaosului de Na_2O în şarjă. La un raport molar alcalin de 0,8—0,85 se asigură formarea aluminatului de sodiu de tipul $0,8\ Na_2O \cdot Al_2O_3$ solubil în alcalii. La rapoarte de alcalinitate $> 1,2$ se formează silicaţi de calciu alcalini de tipul $mNa_2O \cdot nCaO \cdot pSiO_2$, $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$, $Na_2Ca \cdot SiO_4$; $Na_4Ca(SiO_3)_3$, care pot produce mari dificultăţi la separarea şlamului.

Micşorarea $\eta_{Al_2O_3}$ la temperatura de sinterizare $< 1\,250$°C este cauzată de apariţia compusului $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, care la leşiere se transformă în $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$. Pe de altă parte, se formează $2CaO \cdot SiO_2$ insuficient cristalizat, care la leşiere poate provoca precipitarea aluminei din soluţie sub formă de $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$.

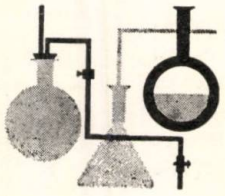
Scăderea $\eta_{Al_2O_3}$ la rapoarte $CaO : SiO_2 < 1,95$ se explică prin nesaturarea şarjei cu var şi alcalii; în aceste condiţii se poate forma $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ şi în acelaşi timp scade conţinutul de β — $2CaO \cdot SiO_2$ bine cristalizat, iar în sinter predomină silicatul de calciu impurificat cu alcalii ($Na_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$), care la leşiere poate elibera CaO liber.

Micşorarea $\eta_{Al_2O_3}$ la raportul $CaO : SiO_2 > 2$ este determinată de apariţia în sinter a compusului $3CaO \cdot SiO_2$ şi a varului liber.

Scăderea $\eta_{Al_2O_3}$ la durate mai mici de sinterizare se explică prin faptul că reacţiile principale nu au fost desfăşurate complet. La durate mai mari de sinterizare scăderea $\eta_{Al_2O_3}$ se explică prin favorizarea formării $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ din β $2CaO \cdot SiO_2$ şi Al_2O_3 care apare la descompunerea aluminatului de sodiu de tipul $0,8\ Na_2O \cdot Al_2O_3$.

Bibliografie

1. Strokov, F. N., Musiakov, V. A. şi Volkov, V. S. B. În: Trudî G.I.P.H., 32, Goshimtehizdat, 1940, p. 4.
2. Strokov, F. N., Musiakov, V. A. şi Itkin, V. A. În: Trudî G.I.P.H. 29, Goshimizdat, 1936.
3. Kutler, I. N. şi Lainer, I. A. Nefelina — minereu complex pentru producerea aluminei. Metalurghizdat, 1962.
4. Lainer, A. I. Proizvodstvo glinozema, Moskva, 1961.
5. Brownmiller, L. şi Bowen, R. În: J. Soc. Glass Technol. XIV, 1930, p. 149.
6. Morey, G. W. şi Bowen, F. C. În: J. Soc. Glass Technol. 9, 1925, p. 226.
7. Arakelian, O. I. Legkie metallî Ghiprosliuminii, nr. 3, 1957, p. 54.
8. Poropov, H. A. În: Metale uşoare nr. 3, 1935, p. 36.
9. Nurkiev, S. S. şi colab. Influenţa regimului de încălzire şi răcire asupra extracţiei Al_2O_3 la sinterizarea nămolului roşu. În: Ţvetnîi metallî, nr. 6, 1968, p. 18—19.
10. Grzymek, J. şi colab. Obţinerea Al_2O_3 în Polonia din materie primă indigenă nebauxitică. În: Rudy, Metale Niezelazne, nr. 5, 1967, p. 219—223.
11. Mazel, B. A. Izucenie vzaimogeistvîi i ravnovescîh sostoianîi v sisteme $Na_2O \cdot Al_2O_3 - Na_2O \cdot Fe_2O_3 - 2CaO \cdot SiO_2$ pri temperaturîh spekania trudî V A M I, 39, Metallurghizdat, 1957.
12. Skoneorowski, E. Procedeu complex de obţinere a Al_2O_3 şi a cimentului Portland prin metoda de sinterizare şi dezintegrare. În: Przemysl Chemiczny, nr. 10, 1968, p. 598—601.
13. Ginstling, A. M. şi Bronstein, V. I. În: J. Prikl. Himii, 1950, 23, p. 1 249.
14. Carter, R. E. În: J. Chem. Phys., 34, 1961, p. 2 010.



R. Russu şi R. Ioniţă

STUDIUL MODIFICĂRII ASPECTULUI CRISTALELOR DE SITĂ MOLECULARĂ DATORITĂ UNOR TRATAMENTE TERMICE

Cercetarea formei şi a dimensiunilor cristalelor de sită moleculară cu microscopul electronic, este menţionată puţin în literatura de specialitate.

Primele studii publicate [1] se referă la caracterizarea diferitelor site moleculare prin fotografierea la microscopul electronic a conturului cristalelor. Astfel, s-au obţinut fotografii după cristale de site moleculare de tip *A* şi *X*, care însă nu au oferit imagini prea concludente, datorită suprapunerii mai multor cristale în cîmpul microscopului sau existenţei unor agregate sau macle de formă necaracteristică. Dezvoltarea metodelor de cercetare cu acest aparat a permis ca prin utilizarea tehnicii de fotografiere a unor replici obţinute de pe cristale, calitatea imaginilor să se îmbunătăţească mult. Cu metoda replicilor s-au obţinut imagini clare şi frumoase ale cristalelor de sită de tip *A* [2]. De asemenea, prelevînd probe de gel din diferite faze ale procesului de sinteză ale aceleiaşi site, s-au cercetat etapele de formare a cristalelor de sită moleculară din masa amorfă de gel [3].

Pe baza acestor informaţii autorii şi-au propus să studieze aplicînd metoda replicilor, modificarea aspectului cristalelor de diferite site moleculare, survenită în urma unor tratamente termice şi chimice.

Pentru aceasta, s-au selecţionat trei specii, şi anume sita moleculară de tip *A*, *X* şi *Y*. Întrucît sita moleculară de tip A a fost accesibilă în două forme cristaline, sferulitică şi cubică, s-au luat în studiu ambele forme.

Influenţa condiţiilor de calcinare (temperatură, umiditate) asupra structurii de sită moleculară, s-a urmărit prin analiză cu raze X (determinarea spectrului de difracţie) şi prin determinarea capacităţii de adsorbţie a unor substanţe, ca: apă, benzen, la presiune constantă (2 mm Hg). În tabela 1 sînt date spectrele de difracţie a razelor X şi valorile capacităţilor de adsorbţie ale probelor utilizate.

În tabela 2 se dau compoziţiile chimice ale probelor cercetate, exprimate în moli, raportate la 1 mol Al_2O_3.

Atît din informaţiile de literatură [4, 5, 6], cît şi din lucrări proprii se cunoaşte faptul că sitele moleculare sînt stabile în general pînă la temperaturi în jurul valorii de 750°C. În lucrări preliminare s-a urmărit, pentru fiecare din cele trei site moleculare, temperatura la care starea cristalină, respectiv structura caracteristică, se distruge, adică temperatura de calcinare la care în spectrul de raze X nu mai pot fi identificate liniile caracteristice şi care duce la pierderea capacităţii de adsorbţie [4]. După ce această temperatură a fost stabilită pentru fiecare specie în parte (*A*, *X*, *Y*), s-a trecut la lucrările experimentale propriu-zise.

Într-un cuptor tubular s-a plasat un recipient etanş din cuarţ, în care s-a încărcat sita moleculară

Tabela 1

SPECTRELE DE DIFRACŢIE A RAZELOR X ŞI VALORILE CAPACITĂŢILOR DE ADSORBŢIE A SITELOR MOLECULARE CERCETATE

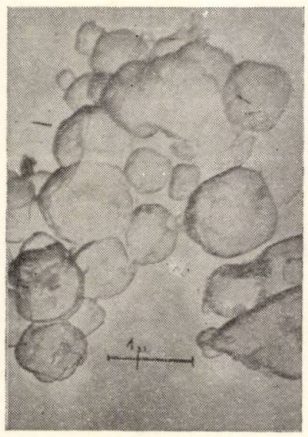
Sita moleculară					
A		*X*		*Y*	
Capacitate de adsorbţie g/100 g sită (la 2 mm Hg)					
apă 28,1 benzen 0,8		apă 29,4 benzen 27,1		apă 28,7 benzen 26,4	
Spectrul de difracţie a razelor X					
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
7,09	i	5,757	fi	5,736	fi
6,15	fs	4,809	si	4,763	i
5,50	i	4,429	i	4,398	ifi
5,02	fs	3,810	fi	3,781	fi
4,34	s	3,335	fi	3,323	ifi
4,10	i	3,174	fs	3,180	s
3,88	sfs	3,054	sfs	3,038	s
3,71	fi	2,887	fi	2,873	fi
3,42	si	2,785	si	2,762	s
3,28	ifi	2,653	ifi	2,632	i
2,98	fi	2,536	fs	2,515	fs
2,89	s	2,405	si	2,384	i
2,75	si	2,320	fs	—	
2,62	fi	2,194	s	2,183	si
2,55	s	2,122	sfs	2,083	sd
2,45		.....		.....	
.....	s	1,764	s	1,756	si
2,18		1,718	si	1,706	i
2,05	si	.....		1,589	ifi
	i	1,602		.....	
.....		.....	si	1,371	i
		1,258			

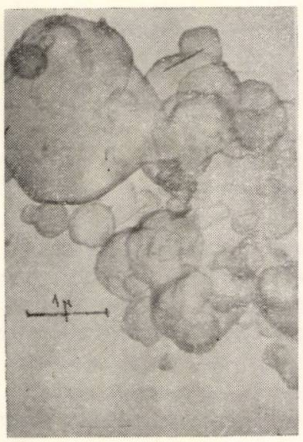
Notă:
f = foarte;
i = intens;
s = slab;
d = difuz.

Tabela 2

COMPOZIŢIILE CHIMICE ALE SITELOR MOLECULARE CERCETATE, MOLI

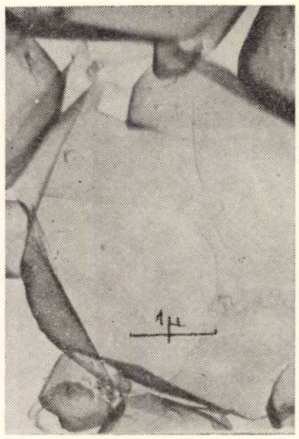
Proba	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	Fe_2O_3
A	1,90	1,0	0,7	4,55	0,002
X	2,50	1,0	0,87	6,40	0,0005
Y	3,90	1,0	0,91	5,32	0,001

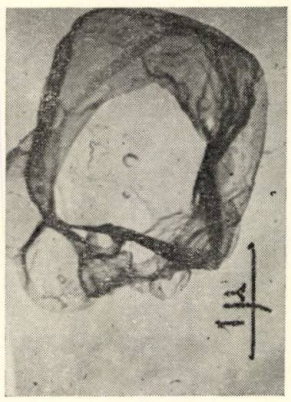




a *b*

Fig. 1. Sita moleculară de tip *A* în forma sferulitică, înainte (*a*) şi după tratament (*b*).





a *b*

Fig. 2. Sita moleculară de tip *A* în forma cubică, înainte (*a*) şi după tratament (*b*).

pulverulentă. Temperatura în stratul de sită a fost măsurată cu termocupluri dispuse la diferite niveluri. Calcinările s-au făcut în curent slab de aer (6 l/h) uscat sau umed ($P_{apă}$ = 250 mm Hg), timp de 10 ore. După calcinare, s-a verificat distrugerea structurii cristaline printr-una din metodele descrise.

Pentru a fi examinate la microscopul electronic, probele s-au depus prin pulverizare pe suprafaţa unei lamele de microscop, peste care s-a depus în vid un strat subţire de cărbune de circa 100—150 Å grosime. Lamele s-au introdus apoi în acid fluorhidric 10%. Pelicula de cărbune s-a desprins şi s-a ridicat la suprafaţa lichidului. Replica de cărbune astfel obţinută s-a ţinut 3 ore în acid florhidric 10%, apoi s-a spălat de două ori în apă bidistilată şi apoi s-a fixat prin procedeele obişnuite pe o sită de cupru, care funcţionează drept suport al probei.

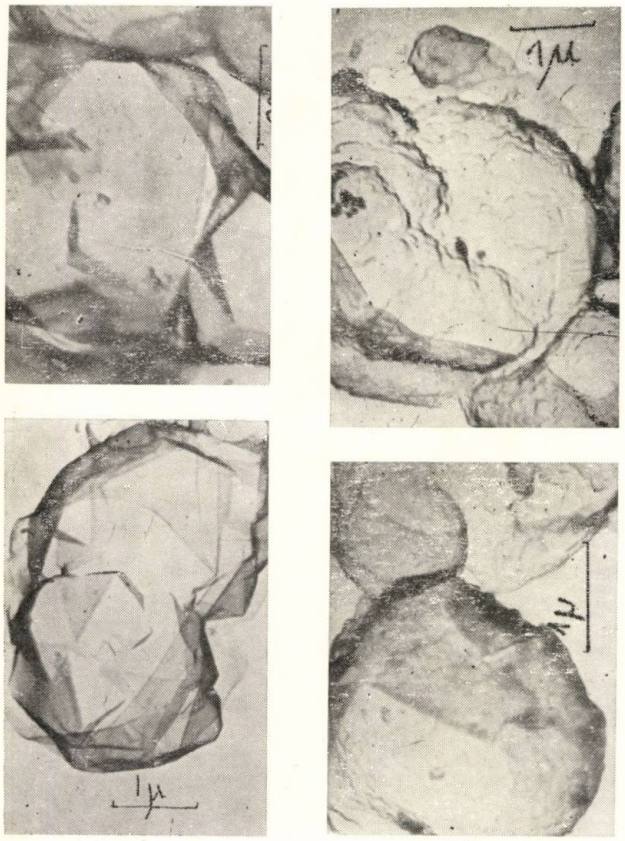
Uneori, pentru a putea pune în evidenţă detalii extrem de discrete, replica a fost uşor metalizată cu paladiu. Examenul microscopic a fost făcut la o putere de mărire de 10 000 ori.

În figurile 1 — 6 se prezintă aspectul cristalelor de sită moleculară *A*, înainte şi după calcinare în atmosferă uscată.

În fotografiile din figura 1 este ilustrată diferenţa de aspect al cristalelor de stită moleculară de tip *A* înainte şi după calcinarea prin care s-a distrus reţeaua cristalină caracteristică. În figura 1 *a* se observă cristalele individuale de formă apropiată de cea sferică („sferulitică") cu dimensiuni în jur de 1 μ, înainte de calcinare. După calcinare (fig. 1 *b*) aspectul lor este mult modificat, nu mai pot fi identificate cu precizie limitele fiecărui cristal luat în parte. Din degradarea „sferulitelor" au mai rămas urme care s-au cimentat împreună, formînd o masă, pe suprafaţa căreia se mai disting fostele cristale.

Sita moleculară de tip *A* cristalizată în forma cubică (fig. 2) se comportă în altă manieră. Cristalele bine formate, de formă cubică, cu muchiile teşite şi feţele clar delimitate, după calcinare, rămîn individualizate, modificîndu-şi doar aspectul general. Astfel, în locul muchiilor riguros rectilinii, ce se întretăiau în unghiuri drepte, apar sinuoase ce se intersectează în unghiuri apropiate de cele drepte. Tratamentul termic a afectat cel mai mult suprafeţele cristalelor care au devenit neregulate, cu foarte multe denivelări.

În figurile 3 şi 4 se prezintă fotografiile care redau comportarea sitei moleculare *X* la calcinare în atmosferă uscată şi în atmosferă umedă. Calcinările în atmosferă umedă ($P_{apă}$ = 250 mm) s-au făcut la aceeaşi durată ca şi cele în atmosferă uscată (10 ore). Pentru a vedea însă dacă prezenţa vaporilor de apă



a *b*

Fig. 3. Sita moleculară de tip *X* înainte (*a*) și după tratament uscat (*b*).

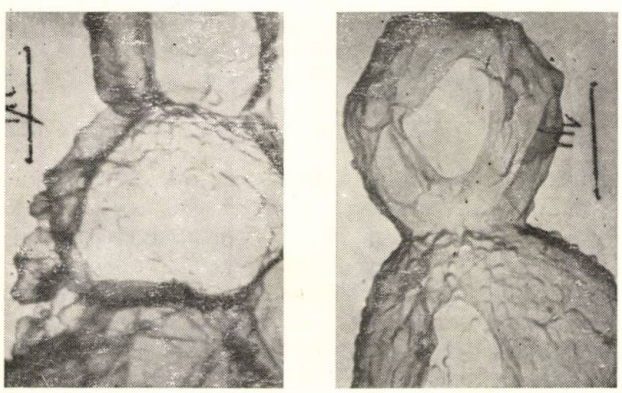


Fig. 4. Sita moleculară de tip *X* după un tratament hidroterm scurt (10 ore).

are vreo influență, pe o durată mai mare, unele probe au fost calcinate timp de 24 de ore, rezultatul acestei calcinări fiind prezentat în figura 5.

După cum se vede din fotografiile din figura 3, sita moleculară de tip *X* pe care s-au făcut studiile, s-a prezentat sub formă de macle și agregate în care se disting muchii și unghiuri caracteristice. După calcinare în atmosferă uscată (fig. 3), acestea dispar sau se transformă în denivelări ușoare ale suprafeței, iar întreg agregatul cristalin ia forma unui corp apropiat de o sferă. Apare, de asemenea, o tendință de a se lipi între ele mai multe astfel de corpuri, pentru a forma o masă.

Tendința aceasta de lipire apare mai evidentă la probele calcinate în atmosferă umedă. În acest caz,

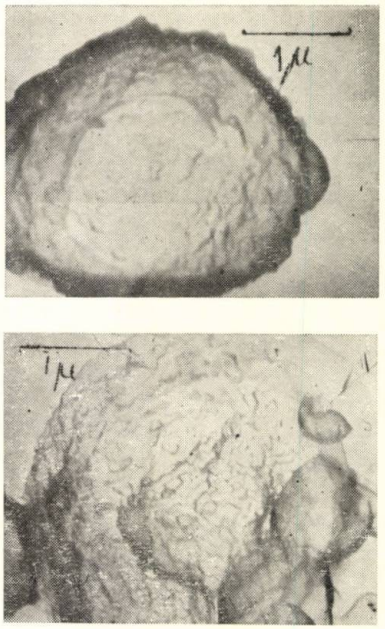


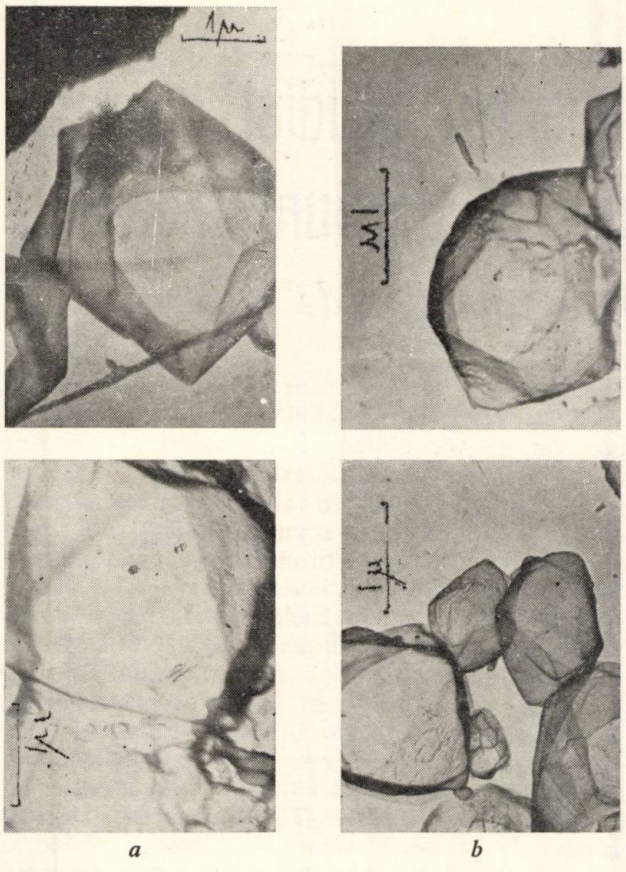
Fig. 5. Sita moleculară de tip *X* după un tratament hidrotermic prelungit (24 de ore).

fotografiile pun în evidență tendința suprafeței spre o altă organizare. În locul muchiilor și al colțurilor stării cristaline a sitei moleculare *X* apar, cu tendință de accentuare o dată cu creșterea timpului de calcinare, o serie de mici denivelări, ce au la început aspectul unor umflături care apoi evoluează spre niște forme ce aduc cu niște cristale, de dimensiuni de circa 0,05—0,1 μ, care se formează pe suprafața fostelor agregate de cristale de sită *X*. Tendința aceasta de reorganizare a suprafeței este însoțită și de contopirea mai multor agregate, cu formarea unor corpuri de dimensiuni mai mari.

În figura 6 sînt prezentate fotografiile ultimei probe cercetate, sita moleculară de tip *Y*.

În acest caz, trebuie făcută o remarcă în legătură cu modul de preparare a probelor. La formarea replicilor de pe cristalele de sită moleculară *A* și *X*, datorită formei acestora, desprinderea replicilor de pe cristale și fotografierea lor s-au făcut relativ ușor. În cazul sitei moleculare *Y*, ale cărei cristale au formă de bipiramidă patratică, suprafața de contact între acestea și lamele de sticlă pe care s-au preparat probele a fost foarte mică, corespunzătoare unei fețe a cristalului. La depunerea peliculei de carbon, aceasta a acoperit toate celelalte fețe ale cristalului. Extragerea sitei moleculare cu acid fluorhidric a dus la formarea unor replici în formă de „pungă", cu o deschidere mică în partea unde cristalul a fost sprijinit pe lamelă. Gura acestei „pungi" se poate foarte bine vedea în figura 6, și de multe ori a îngreuiat determinarea clară a formei cristalelor. Totuși, în cadrul fotografiilor din figura 6 se pot vedea unele mici deosebiri între aspectul cristalelor înainte și după tratament.

Cristalele sitei moleculare *Y* (fig. 6 *a*) au suprafețele regulate, fără denivelări, muchiile clare. După calcinare, deși aspectul general nu se modifică, pe suprafețele cristalelor apar unele mici neregularități, uneori în relief, alteori în adîncime. Acestea se pare că se datoresc mai mult prezenței unor microcristale



a *b*

Fig. 6. Sita moleculară *Y* înainte *(a)* şi după tratament *(b)*.

sau materiale amorfe care se lipesc pe exteriorul cristalelor mari, decît alterării suprafeţei în sine. Această afirmaţie se bazează pe faptul constatat experimental că dacă pe suprafaţa unui corp se aşază un alt corp mai mic, care are o suprafaţă mare de contact, la formarea replicii şi la examinarea ei, totul apare ca fiind conturul sau suprafaţa unui singur corp.

Privind în ansamblu, modificările de formă ale cristalelor de sită moleculară, survenite în urma unei calcinări distructive, se pot face anumite aprecieri asupra legăturii între forma cristalină şi stabilitatea aspectului. Astfel, cristalele sitei moleculare de tip *A*, în forma sferulitică sînt mai puţin stabile decît cele din forma cubică. După calcinare, primele au tendinţa de a se dezagrega la suprafaţă, formînd o pulbere care prinde mai multe resturi astfel descompuse, într-un agregat în care se mai observă formele individuale iniţiale. Probabil că o calcinare prelungită transformă integral „sferulitele" într-un corp compact. Nu s-a continuat cercetarea în acest sens întrucît distrugerea structurii de sită moleculară de tip *A* este urmată în timp [5] de recristalizarea lentă a întregului sistem în alte specii cristaline. Forma cubică a acestei site, este mai stabilă, cristalele individuale putînd fi recunoscute chiar după distrugerea reţelei. (De fapt ceea ce se vede în acest caz la microscopul electronic sînt resturile cristalelor, corpuri amorfe, care mai păstrează doar în linii generale aspectul exterior al cristalelor).

Se poate face afirmaţia conform căreia cristalele cubice ale speciei *A* sînt mai stabile din punctul de vedere al formei exterioare decît cristalele sferulitice, la tratamente termice distructive.

Discutînd în ansamblu, comportarea sitelor moleculare de tip *X* şi *Y*, care au acelaşi tip de structură, faujazitică, dar care se deosebesc prin compoziţia chimică şi o serie de proprietăţi fizice şi chimice, se poate generaliza, între anumite limite, constatarea făcută în cazul sitei moleculare de tip *A*. Astfel, maclele de cristale de sită moleculară *X* îşi pierd forma la calcinare, în mod vizibil, evoluînd spre forme necaracteristice, o dată cu distrugerea reţelei cristaline, în timp ce sita moleculară *Y*, deşi cu reţeaua distrusă (deci ceea ce a fost sită *Y*) îşi menţine forma aproape nealterată.

Reluînd comentariul pentru sita moleculară *X*, prezenţa vaporilor de apă în atmosfera de calcinare favorizează reorganizarea suprafeţei acesteia tot în sensul formării altor specii cristaline, ale căror muchii şi feţe apar vizibile în fotografiile din figura 5.

În ceea ce priveşte sita moleculară de tip *Y*, aşa cum s-a arătat, forma de bipiramidă a cristalelor face ca prepararea unei replici complete să fie foarte dificilă. Din acest motiv, fotografiile din figura 6 nu prezintă în întregime cu claritate cîte un cristal, ci numai părţi din cristale, suficiente însă pentru a putea aprecia aspectul general.

În primele două fotografii sînt prezentate replicile a două cristale diferite ca aspect; astfel, cristalul din prima fotografie are muchiile drepte şi feţele piramidelor plane, de forma unui triunghi echilateral. În celelalte trei fotografii, cristalele au forma unei bipiramide compuse, la care locul feţelor de forma unui triunghi echilateral este luat de cîte trei feţe de forma unui patrulater cu două cîte două laturi învecinate egale. În fotografia a II-a din figura 3 un astfel de patrulater este foarte bine pus în evidenţă (avînd aspectul unui romb).

Sita moleculară *Y*, mai bogată în siliciu decît celelalte două studiate, fiind şi cristalizată sub formă de cristale individuale, s-a dovedit cea mai stabilă din punctul de vedere al formei cristalelor. În figura 6 *b*, suprafeţele cristalelor calcinate prezintă foarte mici denivelări în profunzime sau în relief, care nu afectează aspectul general. Aceasta permite să se presupună că reţeaua mai bogată în siliciu a acestei specii rămîne nealterată în timpul calcinării distructive. Ceea ce se modifică este probabil poziţia ionilor de aluminiu şi sodiu care difuzează spre poziţii mai stabile energetic. Această deplasare se face cu distrugerea reţelei cristaline caracteristice speciei *Y*, dar probabil cu menţinerea unei carcase amorfe de silice care, în ansamblu, conservă aspectul global al fiecărui cristal.

Din materialul experimental prezentat, rezultă că metoda microscopiei electronice, utilizînd tehnica replicilor, permite o ierarhizare a stabilităţii formei cristalelor diferitelor specii de site moleculare, ce s-a corelat cu tipul de structură, forma cristalelor (individuală sau maclă, cubică sau sferulitică) şi compoziţia chimică.

Bibliografie

1. Barrer, R. M. În: Helv. Chim. Acta, 59, 1956, p. 518.
2. Luchianovici, V. M. şi Evko, I. E. În: Teolit, ih sintez, svoistva i primenenie, Moscova, 1965, p. 121.
3. Breck, D. W. În: Journal of Chemical Education, 41, nr. 12, 1964, p. 678.
4. Russu, R. şi Petruc, F. În: Rev. Chim 17, nr. 1, 1966, p. 32.
5. Piguzova, I. I. În: Him. i tehnol. topliv i masel, 4. 1961, p. 9.

R. Domneşteanu şi S. Raşeev

Reactor diferenţial pentru studiul cineticii reacţiilor catalitice eterogene la presiuni ridicate

I. Caracterizare prin distribuţia timpilor de reţinere

Problema principală în studierea oricărui proces catalitic destinat unei proiectări ulterioare este determinarea vitezei de reacţie în funcţie de materia primă, catalizator şi parametrii tehnologici de operare. În acest scop se studiază, în primul rînd, etapele de adsorbţie şi de reacţie pe suprafaţă, iar apoi difuziunea internă în porii catalizatorului şi celelalte etape de transfer de masă din reactor.

Pentru efectuarea unui astfel de studiu în laborator, trebuie ales un reactor care să reducă la un minim practic admisibil influenţa etapelor de difuziune, să asigure constanţa şi uniformitatea parametrilor procesului şi o precizie satisfăcătoare în determinarea valorilor vitezei de reacţie.

În absenţa influenţei celorlalte etape, viteza unei reacţii chimice se poate defini printr-o relaţie de forma $r = k \cdot f(x)$, în care primul termen din dreapta este dependent de temperatură, iar al doilea de compoziţie. Temperatura influenţează valoarea vitezei de reacţie după o lege exponenţială, astfel că existenţa unor neuniformităţi de temperatură în stratul de catalizator modifică uneori extrem de mult valorile vitezei de reacţie.

În condiţiile menţinerii unei temperaturi riguros constante şi egale în întreaga zonă de reacţie, valoarea vitezei de reacţie va depinde numai de compoziţia din sistem. Pentru o anumită valoare a compoziţiei, viteza de reacţie va avea o valoare unică, orice modificare de compoziţie modificînd şi viteza de reacţie.

Determinarea experimentală a vitezei de reacţie necesită, în toate cazurile, acceptarea aproximaţiei de a se considera viteza de reacţie constantă pentru o variaţie mică a compoziţiei din zona de reacţie, determinarea fiind cu atît mai exactă, cu cît această variaţie de compoziţie este mai mică. Astfel, presupunînd două compoziţii x_1 şi $x_2 = x_1 + \delta x$, vitezele de reacţie vor fi:

$$r_1 = k \cdot f(x_1) \text{ şi } r_2 = k \cdot f(x_1 + \delta x).$$

Este evident că cele două viteze de reacţie vor fi egale numai pentru $\delta x = 0$, deoarece:

$$\lim_{\delta x \to 0} r_2 = \lim_{\delta x \to 0} k \cdot f(x_1 + \delta x) = r_1$$

Întrucît reactorul trebuie să realizeze practic o conversie δx finită, a cărei valoare minimă este limitată de precizia metodelor de analiză folosite, se face în toate cazurile aproximaţia de a considera $r_1 = r_2$ pentru δx rezultat. Eroarea va fi evident cu atît mai mică, cu cît δx este mai mic; acest criteriu, în afara celui arătat anterior privind uniformitatea şi constanţa temperaturii şi a celorlalte condiţii de lucru, este acela care permite compararea diverselor tipuri de reactoare experimentale. Trebuie remarcat că în seria de experienţe necesare pentru studiul unei reacţii cu reactorul acceptat, se vor obţine diverse valori ale lui δx; compararea cu cercetările făcute cu un alt reactor va trebui efectuată pe baza valorilor δx maxim admis, care se va nota în cele ce urmează cu $(\delta x)_{md}$.

Verificarea unei ecuaţii cinetice se poate efectua nu numai cu un reactor diferenţial, ci şi cu un reactor integral. În acest caz însă datele obţinute sînt prelucrate cu ecuaţia cinetică în forma integrată. O astfel de metodologie de lucru prezintă dezavantajul unei siguranţe mult mai mici în verificarea ecuaţiilor cinetice, întrucît de multe ori ecuaţii diferenţiale de forme diferite pot avea forme integrate asemănătoare, ceea ce micşorează sensibilitatea alegerii celei mai potrivite relaţii cinetice [1], iar relaţiile integrate conduc la prelucrări matematice greoaie. Fiind o metodă integrală, viteza de reacţie se obţine prin derivare grafică. În plus, la aceste tipuri de reactoare este mai greu de realizat uniformitatea temperaturii şi a curgerii în stratul de catalizator şi de eliminat influenţa etapelor de difuziune.

Reactorul microcatalitic — cu impuls — descris prima dată de către P. H. Emmett [2], în care alimentarea reactorului cu materie primă se face din timp în timp prin introducerea de porţiuni mici în fluxul de gaz inert, care traversează continuu reactorul şi introduce produsele de reacţie într-un cromatograf pentru analizare, este tot un sistem integral. Aceasta presupune existenţa gradienţilor de concentraţie şi, cu toate eforturile făcute pentru a găsi posibilităţile de tratare matematică [3, 4] care sînt destul de complicate, rămîne un instrument impropriu studiilor cinetice.

Un tip de reactor integral care înlătură gradienţii de temperatură şi concentraţie şi care poate să lucreze în condiţii de conversie diferenţială, este reactorul static cu circulaţie [5], variantă a sistemului static. Reactorul este constituit dintr-o buclă de recirculare închisă, în care se introduce iniţial materia primă ce se recirculă continuu, luîndu-se probe din timp în timp. Se trasează astfel curbele de variaţie a compoziţiei în funcţie de timp, ceea ce uşurează obţinerea prin derivare grafică a vitezei de reacţie.

Reactorul diferenţial propriu-zis este constituit dintr-un strat subţire de catalizator peste care este introdusă materia primă cu un debit suficient de mare, încît conversia obţinută să poată fi cît mai mică, dar detectabilă cu sistemul de analizare ales.

Folosit de Tschernitz [6] pentru studiul unei reacţii de dehidrogenare pe catalizatori metalici, reactorul diferenţial a fost aplicat ulterior şi în studiul

altor reacții, ca, de exemplu, izomerizarea pentanului pe catalizatori bifuncționali [7, 8].

Diferența de compoziție între intrare și ieșire $x_0 - x_f$ fiind legată de precizia metodelor de analiză, reactoarele nu au putut fi operate în condiții diferențiale, iar conversiile depășesc uneori chiar valori de 30%. La această deficiență se adaugă și dificultatea menținerii unei temperaturi constante din cauza debitului mare de reactant rece care intră în reactor.

Reactoarele care înlătură aceste dificultăți sînt reactorul continuu cu amestecare perfectă și reactorul derivat de la acesta, reactorul cu recirculare. Fluxul care intră și care părăsește reactorul este foarte mic în comparație cu fluxul care se recirculă, iar compoziția fiind uniformă în toate punctele reactorului, bilanțul efectuat pe elementul de volum de zonă de reacție se poate generaliza la întregul reactor, fără a fi necesară o integrare; se utilizează, deci, relațiile în forma diferențială.

În cazul reactorului cu recirculare au putut fi stabilite relațiile de calcul și influența diverșilor parametri de operare [3]; astfel, viteza de reacție se poate calcula din condițiile de intrare și ieșire din reactor, fără să fie necesar a se măsura variația compoziției de-a lungul stratului de catalizator, care are o valoare mult mai mică decît variația de compoziție intrare-ieșire. În aceste condiții, erorile analitice nu afectează aproape deloc valoarea vitezei de reacție. Conversia obținută pe catalizator este legată de compoziția inițială și finală prin relația:

$$\frac{x_0 - x_f}{x_i - x_f} = \frac{R + F}{F}$$

în care x_0, x_i și x_f sînt compozițiile la intrare în reactor, la intrare în stratul de catalizator și la ieșire din stratul de catalizator, iar F și R reprezintă debitele de alimentare și de recirculare. Cu cît debitul de recirculare crește, cu atît conversia pe stratul de catalizator scade. Trebuie menționat însă că reactorul nu lucrează în condiții diferențiale decît dacă se respectă condiția $x_i - x_f < (\delta x)_{ma}$.

Reactoarele diferențiale cu recirculare s-au dovedit foarte potrivite pentru determinări de viteze de reacție [9]. Autorii au propus și utilizarea unei metode continue de analiză care să indice momentul în care se ajunge în condiții staționare.

Singurul dezavantaj al acestor tipuri de reactoare este legat de dificultăți constructive ale sistemului de recirculare, în special pentru cazul reacțiilor efectuate la presiuni și temperaturi ridicate.

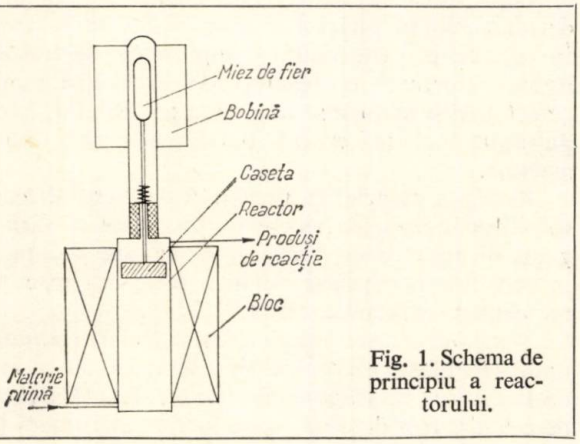


Fig. 1. Schema de principiu a reactorului.

Unii cercetători [10] au propus reactorul în strat fluidizat, studiindu-se comparativ cu reactorul diferențial și cu reactorul cu recirculare. Există însă în literatură studii efectuate asupra stratului fluidizat care arată că comportarea unui astfel de reactor este intermediară între deplasarea totală și amestecarea perfectă.

Aceiași autori au propus și utilizarea unei serii de straturi fluidizate succesive. Se poate arăta totuși că acest sistem are deficiențe mari; aproximînd fiecare secțiune cu un reactor cu amestecare perfectă, acest tip de reactor s-ar putea trata ca un șir de amestecătoare perfecte. Presupunînd volume egale V pentru cele n zone de reacție, scriind ecuațiile de bilanț pentru fiecare zonă în parte și însumînd aceste relații, se obține:

$$\frac{F}{nV}(x_0 - x_f) = \sum_{i=1}^{n} (-r)_{x_i}$$

Se observă că utilizarea unei astfel de succesiuni de zone de reacție implică și cunoașterea celor $n - 1$ compoziții intermediare x_i.

La acest dezavantaj al reactoarelor care utilizează stratul fluidizat se adaugă și lipsa de flexibilitate privind debitele de operare, datorită necesității menținerii condițiilor hidraulice de fluidizare.

În concluzie, cele mai potrivite reactoare pentru studii cinetice în care se urmărește o determinare precisă a valorii vitezei de reacție, sînt reactoarele diferențiale derivate de la reactorul continuu cu amestecare perfectă, operate însă în condițiile în care conversia pe stratul de catalizator să fie o conversie diferențială.

Descrierea reactorului propus

În afară de realizarea condițiilor diferențiale, reactorul utilizat a trebuit să asigure posibilitatea de a se lucra pînă la temperaturi de 600°C și presiuni de 75 at.

În proiectarea reactorului s-a urmărit, de asemenea, să se obțină un volum total cît mai redus, pentru a micșora timpul de atingere a condițiilor staționare după o modificare a condițiilor de lucru.

Pentru aceasta s-a ales un sistem de agitare magnetică cu mișcare alternativă, construit astfel încît să elimine orice treceri de axe de rotație sau piese în mișcare prin garnituri care ar trebui să fie rezistente la temperaturi ridicate.

Schema de principiu a reactorului construit este arătată în figura 1. Caseta cu catalizator, construită cu un diametru exterior foarte apropiat de acela al reactorului, traversează întreaga lungime a reactorului, deplasîndu-se solidar cu miezul de fier aflat în partea superioară a acestuia, fiind legată de acesta prin intermediul unei tije de oțel inoxidabil. Incinta în care se deplasează miezul de fier este rezistentă la presiune și construită din oțel inoxidabil, pentru a permite fluxului magnetic al bobinei să acționeze asupra miezului de fier. Datorită deplasării alternative a casetei cu catalizator, catalizatorul traversează întregul spațiu al reactorului, producîndu-se, pe de o parte, un contact bun între catalizator și fluid, iar pe de altă parte o omogenizare a compoziției fluidului. Astfel, fluxul care intră în reactor este amestecat

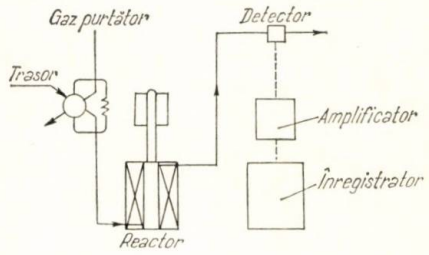


Fig. 2. Montajul utilizat pentru determinarea curbelor de distribuţie a timpilor de staţionare.

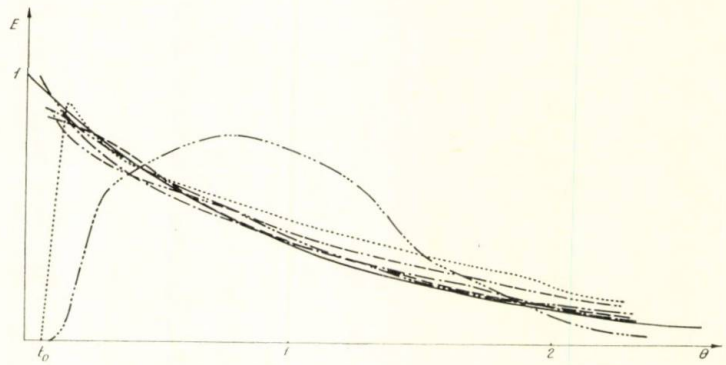


Fig. 3. Variaţia formei funcţiei de distribuţie a timpilor de staţionare la ieşirea din reactor, $E(\theta)$, cu debitul care traversează reactorul:
——curba teoretică pentru amestecare perfectă, $E(\theta) = e^{-\theta}$; — — — debit 97,0 ml/min, frecvenţă de agitare 160 treceri/min; —·—· debit 50,0 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; —·—·— debit 35,7 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; ——··—— debit 19,3 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; ---------- debit 7,8 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; —···—··· debit 50,0 ml/min, fără agitare (pentru comparaţie).

imediat cu fluidul existent în reactor, în timp ce fluxul care părăseşte reactorul are compoziţia din interiorul reactorului.

Constanţa temperaturii în decursul experienţelor, necesară unor determinări precise de viteză de reacţie, a fost realizată prin introducerea reactorului într-un bloc de aluminiu menţinut la temperatură constantă.

Avînd în vedere caracteristicile constructive, reactorul propus prezintă următoarele avantaje:

— o flexibilitate ridicată în ceea ce priveşte debitele de lucru şi posibilităţile de studiere a catalizatorilor;

— este accesibilă o gamă largă de presiuni de lucru;

— reactorul prezintă o izotermicitate mare, datorită sistemului de încălzire şi în special faptului că nu posedă o pompă exterioară de recirculare care să lucreze la o temperatură diferită de aceea a reactorului;

— volumul total al reactorului, precum şi volumul mort, exterior spaţiului traversat de către catalizator, este destul de mic; aceasta permite stabilirea unei noi stări staţionare în urma modificării unor parametri de lucru, după mai puţin de 15 min.

Pentru a se putea caracteriza cantitativ performanţele reactorului propus, acesta a fost supus unor studii de determinare a măsurii în care se apropie de condiţiile de amestecare perfectă şi de condiţiile diferenţiale. Amestecarea a fost apreciată prin studiul funcţiilor de distribuţie a timpilor de reţinere în reactor, iar obţinerea unor conversii diferenţiale de-a lungul stratului de catalizator, prin evaluarea debitului real de fluid care traversează caseta cu catalizator.

Verificarea condiţiilor de amestecare

Pentru studiul curgerii fluidului în interiorul reactorului au fost determinate curbele de distribuţie a timpilor de reţinere în reactor, utilizînd o metodă impuls-răspuns [11] prin introducerea unei perturbaţii de forma funcţiei δ a lui Dirac. Din curba experimentală — variaţia concentraţiei de trasor la ieşire din reactor în funcţie de timp — s-au calculat următoarele funcţii de variabilă θ, timp redus: funcţia de distribuţie a timpilor de reţinere la ieşirea din reactor $E(\theta)$, funcţia de distribuţie a timpilor de reţinere în interiorul reactorului $I(\theta)$ şi funcţia intensitate $\lambda(\theta)$, raportul celor două funcţii, care reprezintă fracţia de substanţă din reactor avînd timpul de staţionare cuprins între θ şi $\theta + d\theta$, care părăseşte reactorul la un timp cuprins între θ şi $\theta + d\theta$.

Toate aceste funcţii au forme diferite pentru diferitele tipuri de reactoare, putîndu-se astfel caracteriza reactorul studiat.

Pentru determinarea curbelor experimentale de variaţie a concentraţiei trasorului la ieşire din reactor în funcţie de timp, reactorul a fost cuplat la un sistem de introducere a unui impuls de trasor şi la un sistem continuu de analiză (fig. 2). Ca sistem de introducere a trasorului a fost utilizat ventilul cu şase căi de introducere de probe al unui cromatograf, iar ca sistem de măsurare a concentraţiei trasorului la ieşire din reactor a fost ales detectorul cu flacără de ionizare al aceluiaşi cromatograf Perkin-Elmer Model 810. Alegerea acestui tip de detector a fost determinată de sensibilitatea sa mult mai mică la pulsaţiile produse de sistemul de amestecare din reactor. Deoarece reactorul urmează a fi utilizat pentru studierea unor reacţii catalitice heterogene, în care mediul reactanţilor reprezintă o fază omogenă gazoasă, s-a ales azotul ca fluid care să traverseze în mod continuu reactorul, iar metanul drept trasor. S-a căutat să se micşoreze cît mai mult volumul cuprins între sistemul de introducere a trasorului şi reactor şi între reactor şi detector, întrucît în mod ideal trasorul ar trebui introdus exact la punctul de intrare în reactor şi detectat chiar în punctul în care părăseşte reactorul. În ceea ce priveşte lăţimea impulsului de trasor a trebuit efectuată o alegere între cantitatea minimă detectabilă şi atenuarea minimă a semnalului, la care pulsaţiile mai îngreuiază obţinerea curbei experimentale.

Pentru a caracteriza domeniul de lucru al reactorului în condiţiile de reacţie au fost alese ca variabile gama disponibilă de frecvenţe de agitare şi domeniul în care vor fi cuprinse debitele reale din reactor în momentul experimentărilor.

Funcţiile caracteristice au fost calculate cu ajutorul unui calculator electronic tip IBM 360/30, pornind de la curbele de răspuns ale reactorului. Modalitatea de calcul a fost descrisă într-o lucrare anterioară [12].

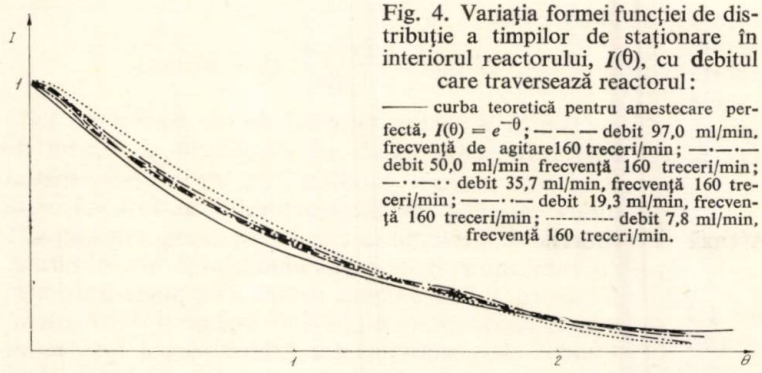


Fig. 4. Variaţia formei funcţiei de distribuţie a timpilor de staţionare în interiorul reactorului, $I(\theta)$, cu debitul care traversează reactorul:

—— curba teoretică pentru amestecare perfectă, $I(\theta) = e^{-\theta}$; — — — debit 97,0 ml/min, frecvenţă de agitare160 treceri/min; —·—·— debit 50,0 ml/min frecvenţă 160 treceri/min; —··—·· debit 35,7 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; — — ·— — debit 19,3 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; ---------- debit 7,8 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min.

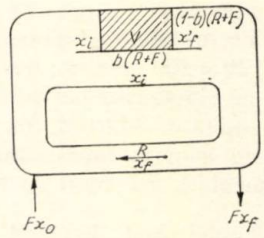


Fig. 7. Schema de principiu a reactorului cu recirculare, cu o ocolire parţială a zonei de reacţie.

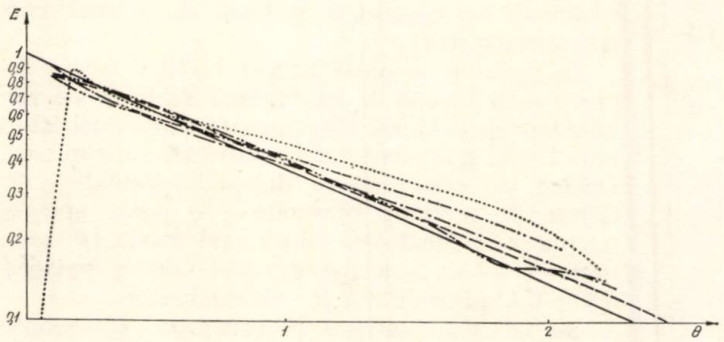


Fig. 5. Reprezentarea grafică a funcţiei $E(\theta)$ în coordonate semilogaritmice:

—— curba teoretică pentru amestecare perfectă, $E(\theta) = e^{-\theta}$; — — — — debit 97,0 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; —·—·— debit 50,0 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; —··—··— debit 35,7 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; — — ·— — debit 19,3 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; ---------- debit 7,8 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min.

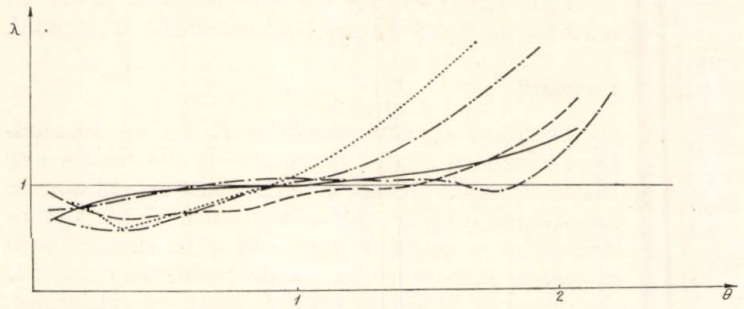


Fig. 6. Variaţia formei funcţiei intensitate, $\lambda(\theta)$, cu debitul care traversează reactorul:

—— debit 97,0 ml/min, frecvenţă de agitare 160 treceri/min; — — — debit50,0 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; —·—·— debit 35,7 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min; —··—··— debit 19,3 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min;. ---------- debit 7,8 ml/min, frecvenţă 160 treceri/min.

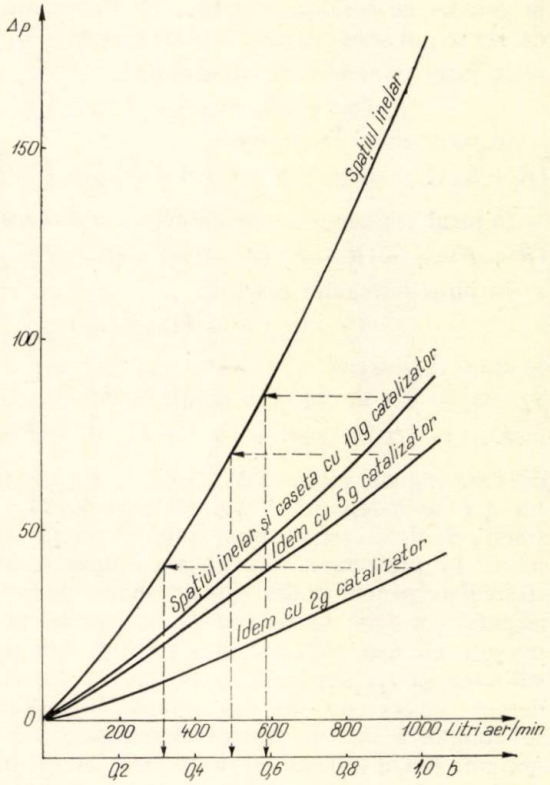


Fig. 8. Variaţia căderii de presiune prin zona de reacţie în funcţie de debitul de aer.

Analizînd rezultatele obţinute se pot trage următoarele concluzii:

— Inexistenţa vreunui semnal sub formă de impuls în curba $E(\theta)$ (fig. 3) la timpul $\theta = 0$, precum şi valoarea 1 a funcţiei $I(\theta)$ pentru $\theta = 0$ (fig. 4) arată inexistenţa unei zone de ocolire în reactor.

— Existenţa perioadei t_0 în graficele $E(\theta)$ se datoreşte volumului conductelor de legătură dintre sistemul de introducere şi de detectare a trasorului şi reactor.

— Creşterea valorii funcţiei $E(\theta)$ într-un timp suficient de scurt pînă la valoarea maximă care este foarte apropiată de valoarea 1, indică un grad foarte mare de dispersie în reactor.

— Forma curbelor $E(\theta)$ şi $I(\theta)$ se apropie foarte mult de forma curbei teoretice $e^{-\theta}$, care caracterizează curgerea cu amestecare perfectă (fig. 3, 4).

— Comparînd funcţiile $E(\theta)$ pentru reactorul studiat într-un grafic cu coordonate semilogaritmice cu funcţia $e^{-\theta}$, funcţie care se liniarizează în aceste coordonate, se poate observa, de asemenea, o mare asemănare între curgerea în reactorul studiat şi în reactorul ideal (fig. 5).

— Faptul că valoarea maximă a funcţiei $E(\theta)$ este subunitară arată că în reactorul studiat nu există zone moarte.

Funcţia λ caracterizează foarte sensibil curgerea dintr-un reactor; absenţa unor maxime şi minime proeminente în regiunea $0 < \theta < 1$ indică absenţa zonelor moarte şi de ocolire în reactor, iar menţinerea valorilor funcţiei intensitate în vecinătatea lui 1 pe un domeniu destul de larg de variaţie a lui θ arată, de asemenea, o apropiere a reactorului de condiţiile de amestecare perfectă. Figura 6 exprimă influenţa

debitului de alimentare asupra condițiilor de curgere din reactor. Pentru debite de alimentare a reactorului cuprinse între 20 și 100 ml/min , reactorul se comportă ca un reactor cu amestecare perfectă chiar la frecvențe mai mici de agitare. Mărind frecvența de agitare, reactorul poate asigura amestecarea perfectă și la debite de alimentare mai mari de 100 ml/min.

Evaluarea debitului real de fluid care traversează caseta cu catalizator

Ocolirea casetei cu catalizator în cazul reactorului propus este echivalentă în ceea ce privește măsura în care reactorul este diferențial, cu un reactor cu recirculare în care o parte din fluxul de reactanți nu vine în contact cu catalizatorul (fig. 7). Pentru un astfel de caz se pot scrie patru ecuații de bilanț:

— în jurul punctului de alimentare:

$$Fx_0 + Rx_f = (R + F)x_i$$

— în jurul zonei de reacție:

$$(R + F)(1 - b)x_i - (R + F)(1 - b)x'_f = (-r)_{x'_f} V$$

— în jurul punctului de reamestecare a fluxurilor:

$$(R + F)bx_i + (R + F)(1 - b)x'_f = (R + F)x_f$$

— în jurul întregului reactor:

$$(-r)_{x'_f} \cdot V = F(x_0 - x_f)$$

Notînd diferențele $x_0 - x_f = \Delta x$; $x_i - x_f = \delta x$ și $x_i - x'_f = \delta' x$ se obține o relație finală:

$$(-r)_{x'_f} \cdot V = F\Delta x = (R + F)(1 - b)\,\delta' x = (R + F)\delta x$$

din care se poate vedea că $\Delta x > \delta' x > \delta x$, iar valoarea lui $\delta' x$ se îndepărtează de valoarea lui δx cu cît fracția de fluid care ocolește zona de reacție este mai mare. În proiectarea sau alegerea unui reactor cu recirculare pentru studiul cineticii unei reacții trebuie asigurat un debit de recirculare acoperitor, pentru a micșora cît mai mult valoarea lui $\delta' x$. Atît timp cît valoarea sa nu depășește o anumită valoare considerată conversie maximă diferențială $(\delta x)_{md}$, reactorul se comportă ca un reactor diferențial, iar datele obținute pot fi utilizate în prelucrarea ulterioară.

Pentru a stabili condițiile de frecvență de agitare și de debit de alimentare, în care reactorul studiat se comportă ca un reactor diferențial, s-a căutat să se evalueze debitul de fluid care traversează caseta cu catalizator și fracțiunea de fluid care trece pe lîngă casetă.

Legătura între parametrii de operare se poate stabili prin evaluarea volumului de fluid R deplasat de pe o față pe cealaltă a casetei, prin mișcarea sa alternativă, în unitatea de timp:

$$R \cong R + F = 2\nu L \frac{\pi d^2}{4},$$

în care d și L reprezintă diametrul reactorului și lungimea cursei efectuate de casetă de 2ν ori în unitatea de timp. O fracțiune b din acest debit trece prin spațiul inelar dintre casetă și tub, iar $R(1 - b)$ reprezintă fluxul de fluid care traversează efectiv catalizatorul.

Fixînd o conversie maximă diferențială rezultă că, în determinările de viteze de reacție, reactorul trebuie să opereze cu diferențe între compoziția de la intrare și de la ieșire:

$$\Delta x = x_0 - x_f \leqq \Delta x_{max}$$

pentru care:

$$\Delta x_{max} = \frac{2\nu L\pi d^2}{4F}(1 - b)\,(\delta x)_{md}$$

Pentru a evalua raportul dintre debitul de fluid care traversează caseta cu catalizator și debitul de fluid care ocolește catalizatorul, trecînd prin spațiul dintre casetă și peretele reactorului, au fost măsurate căderile de presiune în cazul cînd caseta era umplută cu catalizator și în cazul cînd caseta era obturată. Reactorul a fost adaptat pentru a se putea introduce puncte de măsurare a presiunii înainte și după casetă. Fluidul ales pentru aceste determinări a fost aerul, debitul acestuia fiind măsurat cu ajutorul unui rotametru, iar căderea de presiune cu ajutorul unui micromanometru.

În figura 8 se poate urmări variația căderii de presiune în funcție de modificarea debitului de aer între limitele 0—1 000 l/h și a cantității de catalizator între 2 și 10 g, în comparație cu cazul casetei obturate. Ducînd în acest grafic o dreaptă orizontală — de cădere de presiune constantă — se poate aprecia fracțiunea de fluid care traversează caseta cu catalizator (1 — b). S-au obținut astfel valorile de 0,68; 0,50 și 0,42 pentru 2; 5 și 10 g de catalizator.

S-a calculat conversia pe catalizator $\delta' x$ pentru condițiile cele mai dezavantajoase în care caseta conține 10 g de catalizator și în care s-ar obține o diferență de concentrație între intrarea și ieșirea din reactor, Δx, de circa 70%. În acest caz se obține o valoare de numai 0,4% pentru $\delta' x$, ceea ce reprezintă o valoare suficient de mică pentru ca reactorul să poată fi considerat un reactor diferențial.

Concluzii

Analizînd aspectul funcțiilor E, I și λ, s-a ajuns la concluzia că gradul de amestecare din reactor este foarte apropiat de cel din reactoarele continue cu amestecare perfectă, iar comportarea sa ca reactor diferențial a putut fi apreciată prin determinarea conversiei efective pe stratul de catalizator, evaluînd fracțiunea de fluid care ocolește caseta cu catalizator.

Reactorul poate fi astfel folosit în determinări de valori de viteze de reacție, pe o gamă de presiuni de lucru cuprinsă între 0 și 50 at și temperaturi pînă la 600°C, în condițiile în care cantitatea de catalizator nu depășește 10 g, debitul de alimentare este superior valorii de 20 ml gaz în condițiile din reactor pe minut, la o frecvență de agitare de 160 treceri/min și pentru o diferență de compoziție între fluxul de intrare și de ieșire din reactor oricît de mare.

Bibliografie

1. Prater, C. P., Lago, R. M. În: Adv. in Catalysis, 1956, p. 253.
2. Emmett, P. H. Communication presented at the World Congress of Catalysis, Philadelphia, 1956.
3. Carberry, J. J. În: IEC, **5**, nr. 11, 1964, p. 39.
4. Hattori, T. și Murakami, Y. În: J. Catalysis, **10**, 1968, p. 114.
5. Leinroth, J. P. și Sherwood, T. K. În: A. I. Ch. E. Journal, **10**, 1964, p. 525.
6. Tschernitz, J., Bornstein, S., Beckmann, R. B. și Hougen, O. A. În: Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **42**, 1946, p. 883.
7. Carr, N. L. În: IEC, **52**, nr. 5, 1960, p. 391.
8. Lyster, W. N., Hobbs, J. L. și Pregyle, H. W. În: J. A.I.Ch.E. **10**, nr. 6, 1964, p. 907.
9. Perkins, T. K. și Rase, H. F. În: J. A.I.Ch.E. **4**, 1958, p. 351.
10. Pozzi, A. L. și Rase, H. F. În: IEC, **53**, 1961, p. 813.
11. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică București, 1967.
12. Rașeev, S., Buricatu, I. și Domnești eanu, R. În: Rev. Chim. **21**, nr. 6, 1970, p. 361.

Maria Ionescu Bălcești, C. Craiu și I. M. Belcea

DETERMINAREA PROFILULUI DE FABRICAȚIE OPTIM — PROBLEMĂ CU SARCINI FIXE — REZOLVATĂ CU AJUTORUL PROGRAMĂRII LINIARE

Determinarea profilului optim pentru un sector de producție prezintă un interes deosebit, deoarece asigură cea mai ridicată eficiență economică de valorificare a resurselor de materii prime. Problemele întîlnite în practica determinării profilului optim de fabricație duc la necesitatea de a se stabili soluția optimă a unei probleme de programare matematică în care se urmărește asigurarea valorii extreme a unui criteriu economic în condițiile respectării restricțiilor impuse de considerente tehnologice și economice, precum și de resursele de materii prime și de fonduri în investiție. Această soluție fundamentează științific profilul ales.

În numeroase situații o asemenea temă poate fi formulată ca o problemă de programare liniară rezolvabilă prin metoda bazată pe algoritmul simplex. Datorită numărului apreciabil de variabile și de restricții pe care ea le implică, este necesară utilizarea unui calculator electronic numeric.

În forma generală problema de programare liniară se poate enunța astfel:

Să se determine valorile variabilelor $x_1 \ldots x_n$, care fac ca valoarea funcției de optimizat liniară, Z, să fie extremă (minimă sau maximă) în condițiile restricțiilor liniare:

$$\begin{matrix} \alpha_{11}\ x_1 + \alpha_{12}\ x_2 + \ldots + \alpha_{1n}\ x_n\ (\leqslant, =, \geqslant)\ \beta_1 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \alpha_{m1}\ x_1 + \alpha_{m\ 2} x_2 + \ldots + \alpha_{m\ n} x_n\ (\leqslant, =, \geqslant)\ \beta_m \end{matrix}$$

Deoarece în problemele practice soluțiile negative nu au sens, trebuie respectate și condițiile de nenegativitate:

$$x_1 \geqslant 0, \ldots\ldots x_n \geqslant 0$$

Expresia funcției de optimizat Z este:

$$Z = \eta_1\ x_1 + \eta_2\ x_2 + \ldots\ldots + \eta_n\ x_n$$

Notînd cu A matricea coeficienților numerici α_{ir} ($i = 1, \ldots m$, $r = 1 \ldots n$), cu X—vectorul linie soluție cu componentele x_r, cu B—vectorul coloană al termenilor liberi cu componentele β_i și cu C—vectorul linie al coeficienților numerici η_{ir}, problema se poate scrie matricial:

$$(M_{in},\ M_{ax})\ Z = CX$$

în condițiile:

$$AX\ (\leqslant, =, \geqslant)\ B$$
$$X \geqslant 0$$

Metoda simplex, care este un procedeu iterativ organizat, de găsire a soluției posibile optime a problemei de programare liniară, în număr de pași cît mai redus, este general aplicabilă.

Problema determinării profilului optim se încadrează, însă, în categoria problemelor de programare neliniară denumite „cu sarcini fixe" de către D a n t z i g și H i r s c h [2], care arată că ele pot fi tratate astfel încît să fie rezolvabile cu ajutorul metodei simplex.

Fie următoarea problemă de programare matematică:

$$AX\ (\leqslant, =, \geqslant)\ B. \tag{1}$$

$$X \geqslant 0 \tag{2}$$

$$(Min,\ Max)\ Z = \sum_j f_j\ (x_j) + \sum_h c_h\ x_h = \varphi\ (x_r) \tag{3}$$

$$h = 1, \ldots h', h'', \ldots k$$

$$j = k + 1, \ldots j', j'', \ldots 1$$

$$r = h, j$$

Aici funcția $f_j\ (x_j)$ este neliniară și are forma:

$$f_j\ (x_j) = c_j\ x_j + F_j\ \delta_j \tag{4}$$

unde:

$$F_j > 0$$

$$\delta_j = \begin{cases} 0 \text{ dacă } x_j = 0 \\ 1 \text{ dacă } x_j > 0 \end{cases} \tag{5}$$

În relația (4) s-au notat cu F_j mărimile numite „sarcini fixe", care sînt incluse în expresia lui Z dacă și numai dacă $x_j > 0$, conform condiției (5).

Cu x_h s-au notat variabilele care intră în expresia funcției de optimizat și în sistemul de restricții (1), cărora nu le corespund „sarcini fixe".

Se notează cu λ_{1j} și λ_{2j} niște variabile care satisfac condițiile:

$$\left.\begin{matrix} \lambda_{1j} + \lambda_{2j} \leqslant 1 \\ \lambda_{tj} \geqslant 0 \\ t = 1,\ 2. \end{matrix}\right\} \tag{6}$$

Variabilele λ_{tj} în cele ce urmează preiau rolul variabilelor δ_j din relația (4).

Se notează cu $x_j = \rho_j\ \lambda_{2j}$, unde ρ_j este valoarea maximă pe care o poate lua x_j. Relația (4) se scrie:

$$f_j\ (x_j) = F_j\ \lambda_{1j} + (F_j + c_j\ \rho_j)\ \lambda_{2j} \tag{7}$$

Se menționează că rezolvarea problemei de programare matematică în care se cere să se optimizeze valoarea funcției (3) supusă restricțiilor (1) și (2), folosind metoda simplex se poate efectua acum, dar poate duce la determinarea unui optim local, ceea ce necesită

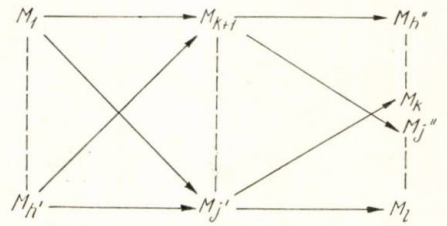


Fig. 1. Schema de fabricaţie de principiu.

interpretarea soluţiilor posibile pentru un număr mai mare de iteraţii [3].

Rezolvarea unei probleme de determinare a profilului optim de fabricaţie implică parcurgerea următoarelor etape:

— stabilirea schemei de fabricaţie;

— stabilirea restricţiilor liniare, care constituie descrierea matematică a sistemului prezentat în schema de profil şi care trebuie să includă interdependenţa tuturor variabilelor lui;

— stabilirea expresiei matematice a funcţiei liniare de optimizat;

— rezolvarea problemei cu ajutorul unui calculator electronic numeric.

Modelul matematic întocmit are la bază schema de fabricaţie de tip arborescent, **din** figura 1, în care materiile prime h sînt transformate în produsele intermediare şi finite j.

Restricţiile liniare includ bilanţurile de materiale pentru produsele intermediare şi materiile prime, limitările impuse unor capacităţi de fabricaţie, investiţiilor globale sau cantităţilor de materii prime disponibile, precum şi alte condiţii care decurg din specificul tehnologic sau din consideraţii economice.

Se menţionează că o schemă ca aceea din figura 1 poate include fabricaţii amplasate pe mai multe platforme, desemnate prin indicele w.

Indicii h se atribuie materiilor prime, precum şi tuturor variabilelor problemei care nu presupun „sarcini fixe", cum sînt produsele-marfă, care sînt, totodată şi produse intermediare, precum şi părţii variabile a efortului total de investiţie, aşa cum se va arăta în continuare.

Indicii j se atribuie produselor finite şi intermediare care presupun „sarcini fixe".

Materiile prime M_h, în cantităţile R_h, sînt transformate în produsele finite sau intermediare M_j, consumurile specifice fiind notate cu a_{hj}, t/t.

Consumurile specifice de produse intermediare pe tona de produs finit au fost notate cu $a'_{j'j''}$, ele fiind egale cu unitatea în cazul semifabricatelor, care sînt, totodată, şi produse-marfă în schema considerată.

Se menţionează că pentru produsele intermediare, care sînt şi produse finite, cantităţile P_j, $t/$an, s-au notat cu indici j diferiţi, pentru a se face o distincţie între cantitatea produsă total şi cea care constituie producţia vandabilă.

Bilanţurile de materiale pentru materiile prime şi semifabricate se scriu astfel:

$$R_h = \sum_j a_{hj} P_j \tag{8}$$

$$P_{j'} = \sum_{j''} a'_{j'j''} P_{j''} \tag{9}$$

Restricţiile impuse capacităţilor de fabricaţie sau limitările de disponibil de materii prime M_h sau de fonduri de investiţie totală notate V_T se pot scrie:

$$R_h (\leqslant, =, \geqslant) K_{\mu'} \tag{10, a}$$

$$P_j (\leqslant, =, \geqslant) K_{\mu''} \tag{10, b}$$

$$V_T (\leqslant, =, \geqslant) K_{\mu'''} \tag{10, c}$$

În aceste relaţii, mărimile K_μ, ($\mu = 1, \ldots \mu', \mu'', \mu''' \ldots \mu_0$) sînt constante date.

Alte restricţii pot căpăta forme liniare diverse, astfel:

$$\frac{R_{h'}}{R_{h''}} = K_{\mu'}; \quad \frac{P_{j'}}{P_{j''}} = K_{\mu''}; \quad \sum_j P_j = K_{\mu'''}; \quad \sum_j V_{wj} = K_{\mu''''} \tag{11}$$

În relaţiile menţionate s-a notat cu V_{wj} investiţia necesară realizării instalaţiei de capacitate de producţie P_j, cu amplasamentul w.

Pentru estimarea valorii V_{wj} pentru capacitatea de producţie P_j, necunoscută, se poate pleca de la o relaţie care utilizează raportul dintre capacitatea instalaţiei noi şi cea a unei instalaţii de capacitate P_{0j}, pentru care se cunoaşte investiţia V_{0j} (în limitele bateriei), ţinînd totodată seama de coeficientul de variaţie a preţurilor pentru intervalul de timp care desparte realizarea instalaţiilor de capacitate P_{0j} şi P_j, notat f_j, precum şi de investiţiile aferente pentru obiecte comune şi auxiliare necesare pe platforma de amplasare, care reprezintă e_w % din investiţia instalaţiei considerată în limitele bateriei:

$$V_{wj} = V_{0j}\, f_j \left(\frac{100 + e_w}{100}\right) \left[\frac{P_j}{P_{0j}}\right]^{\gamma_j} \tag{12}$$

Exponentul γ_j are valori între 0,45 şi 1, domeniul uzual de variaţie fiind între 0,6 şi 0,7 [1].

Relaţia (12) nu va fi însă utilizată ca atare în formularea restricţiei legată de valoarea de investiţie şi nici în stabilirea amortismentelor, deoarece introduce neliniaritatea în formularea problemei de programare matematică.

Pentru a liniariza relaţia (12) se admite că pentru fiecare valoare a exponentului γ_j se poate stabili, în domeniul frecvent de variaţie a raportului $\frac{P_j}{P_{0j}}$, o mărime medie a unui coeficient $s_{\gamma j}$, astfel încît să se poată scrie:

$$\left[\frac{P_j}{P_{0j}}\right]^{\gamma_j} \cong \frac{\left(1 + \frac{P_j}{P_{0j}}\right)}{s_{\gamma j}} \tag{13}$$

În locul ecuaţiei (12) se va utiliza relaţia:

$$V_{wj} = f_j \left(\frac{100 + e_w}{100}\right) \frac{V_{0j}}{s_{\gamma j}} \left(1 + \frac{P_j}{P_{0j}}\right) \tag{14}$$

Relaţia (14) dă valori V_{wj} satisfăcător estimate, comparativ cu ecuaţia (12), în limitele preciziei de $\pm 3\%$; în tabela 1, se dau valorile medii ale coeficienţilor $s_{\gamma j}$ pentru valori cuprinse între 0,6 şi 0,9 ale lui γ_j.

Tabela 1

γ_j	$s_{\gamma j}$
0,6	2,1340
0,65	1,9950
0,7	1,8717
0,8	1,8150
0,85	1,7800
0,9	1,7604

Valoarea investiţiilor totale V_T, pentru profilul considerat, este dată de expresia:

$$V_T = \sum_w \left[\left(\frac{100 + e_w}{100} \right) \sum_j \frac{f_j V_{0j}}{s_{\gamma j}} \left(1 + \frac{P_j}{P_{0j}} \right) \right] \quad (15)$$

Se notează cu θ_j cota procentuală medie anuală de amortizare pentru instalaţia de capacitate de producţie P_j; timpul de amortizare τ_j (ani) va fi:

$$\tau_j = \frac{100}{\theta_j} \quad (16)$$

Valoarea anuală a amortismentelor ψ_1, este dată de relaţia (17), iar amortismentul d_j, în unităţi monetare pe tona de produs j, este dat de relaţia (18):

$$\psi_1 = \sum_w \left[\left(\frac{100 + e_w}{100} \right) \sum_j \frac{f_j V_{0j}}{\tau_j s_{\gamma j}} \left(1 + \frac{P_j}{P_{0j}} \right) \right] \quad (17)$$

$$d_j = \left(\frac{100 + e_w}{100} \right) \frac{f_j V_{0j}}{\tau_j P_j s_{\gamma j}} \left(1 + \frac{P_j}{P_{0j}} \right) \quad (18)$$

Dacă P_j sînt variabile, mărimile V_T, ψ_1 şi d_j au o parte variabilă şi o parte constantă.

Costul anual al materiilor prime, ψ_2, ale căror preţuri unitare de achiziţie s-au notat cu u_h, va fi:

$$\psi_2 = \sum_h a_{hj} u_h P_j = \sum_h R_h u_h \quad (19)$$

Pe tona de produs j, costurile materiilor prime h vor fi:

$$m_j = \sum_h a_{hj} u_h + \sum_{j'} a'_{j'j''} p_{j'} \quad (20)$$

Costurile de fabricaţie anuale notate cu ψ_3 includ:

— costurile materiilor prime şi auxiliare neincluse în materiile prime h;

— costurile utilităţilor;

— costurile manoperei;

— cheltuielile generale de întreprindere (CGI);

— cheltuielile de producţie de secţie, exclusiv amortismentele, din care s-a scăzut valoarea produselor secundare valorificabile (recuperările).

Valoarea acestor costuri pe tona de produs j s-a notat cu g_j, iar expresia lui ψ_3 se scrie:

$$\psi_3 = \sum_j P_j g_j \quad (21)$$

Se subliniază că costurile individuale g_j se pot estima fie pe baza datelor procesului tehnologic şi a schemei tehnologice, fie în cazul în care se dispune de date privind indicatorii economici pentru instalaţii similare existente, pe baza acestora, dacă se admite că mărimile g_j sînt constante la trecere la capacitatea noii instalaţii.

Preţul de cost al produsului j la capacitatea de producţie P_j, notat p_j, este estimat cu relaţia:

$$p_j = d_j + m_j + g_j \quad (22)$$

Dacă se notează cu v_j preţul de desfacere unitar pentru produsul j, valoarea producţiei-marfă globale, T_M, se poate determina cu relaţia:

$$T_M = \sum_j v_j P_j \quad (23)$$

Relaţiile stabilite pînă în prezent permit să se scrie expresia funcţiei de optimizat, care poate fi reprezentată, de exemplu, de beneficiul maxim.

Evident, se pot formula şi alte variante ale funcţiei de optimizat, ca: aportul net valutar a cărui valoare se urmăreşte să fie maximă sau suma costurilor de fabricaţie ($\psi_1 + \psi_2 + \psi_3$) minimă etc.

În cazul în care se urmăreşte obţinerea beneficiului maxim, expresia funcţiei de optimizat se scrie:

$$\text{Max } Z = T_M - (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) \quad (24)$$

Datorită prezenţei mărimilor V_{0j} în partea care nu depinde de x_j a sumei ψ_1, parte care depinde însă de profilul ales (de submulţimea indicilor j pentru care $x_j \neq 0$), expresia funcţiei de optimizat dată de relaţia (24) este de forma relaţiei (3) în care:

$$F_j = \frac{f_j V_{0j}}{\tau_j s_{\gamma j}} \quad (25)$$

Valorile maxime ale variabilelor x_j se notează cu ρ_j şi ele rezultă din restricţiile limitative de tipul condiţiilor (10, a) şi (10, b).

Constantele problemei, care trebuie date prin temă, sînt: consumurile specifice a_{hj}, $a'_{j'j''}$ preţurile u_h, v_j, costurile parţiale de fabricaţie g_j, capacităţile P_{0j} şi investiţiile V_{0j} pentru instalaţii de referinţă, indicele de creştere a preţurilor faţă de anul realizării investiţiilor de referinţă, f_j, precum şi constantele definite anterior şi notate cu K_μ, γ_j, e_w, θ_j.

Aceste constante intră în componenta elementelor matricei tehnologice a coeficienţilor sistemului de restricţii, a elementelor vectorului coloană al termenilor liberi ai aceluiaşi sistem şi a elementelor vectorului linie al coeficienţilor variabilelor din funcţia de optimizat din formularea matricială a problemei de programare.

Variabilele independente ale acestei probleme sînt capacităţile de producţie P_j, cantităţile de materii prime necesare R_h şi partea variabilă a valorii totale de investiţii V_T, definită de relaţia (15).

Problema de programare liniară transformată corespunzător existenţei sarcinilor fixe F_j, se rezolvă în condiţiile respectării restricţiilor de forma:

$$\left.\begin{aligned} &A'X' \; (\leqslant, =, \geqslant) \; B' \\ &X' \geqslant 0 \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{t=1}^{2} \lambda_{tj} \leqslant 1 \\ &\lambda_{tj} \geqslant 0 \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Urmează să se găsească soluţia optimă (vectorul X'_{opt})care maximizează funcţia beneficiului:

$$\text{Max } Z = T_M - \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 = \sum_j \left[\left(\frac{f_j V_{0j}}{\tau_j s_{\gamma j}} \right) \lambda_{1j} + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{f_j V_{0j}}{\tau_j s_{\gamma j}} + c_j \rho_j \right) \lambda_{2j} \right] + \sum_h c_h x_h \tag{28}$$

Matricea A' are componentele α_{ih} şi $\alpha_{ij}\ \rho_j$, vectorul X' are componentele x_h, λ_{tj} şi vectorul B are componentele β_i.

Trebuie subliniat faptul, că, dacă se limitează efortul total de investiţie printr-o condiţie de forma (10, c) intervin sarcini fixe şi în două din restricţiile (26) şi rezolvarea problemei nu se mai poate face prin metoda simplex.

Introducerea unei restricţii de forma (10 c) este posibilă dacă se adoptă metoda iterativă propusă în continuare şi care comportă parcurgerea următoarelor faze în rezolvarea problemei:

1. Se notează cu V_{0T} partea dependentă de sarcinile fixe:

$$F'_j = \frac{f_j V_{0j}}{s_{\gamma j}} \text{ a lui } V_T:$$

$$V_{0T} = \sum_w \left[\frac{100 + e_w}{100} \sum_j \frac{f_j V_{0j}}{s_{\gamma j}} \right] =$$
$$= \sum_w \left[\frac{(100 + e_w)}{100} \sum_j F'_j \right] \tag{29}$$

Se notează cu V'_T partea variabilă a lui V_T:

$$V'_T = \sum_w \left[\frac{(100 + e_w)}{100} \sum_j \frac{f_j V_{0j} P_j}{s_{\gamma j} P_{0j}} \right] =$$
$$= \sum_w \left[\frac{(100 + e_w)}{100} \sum_j F'_j \frac{P_j}{P_{0j}} \right] \tag{30}$$

Relaţia (15) se scrie:

$$V_T = V_{0T} + V'_T \tag{31}$$

2. La prima iteraţie se atribue raportului:

$\frac{V_{0T}}{V'_T}$ o valoare constantă D_0, $(0 < D_0 < 1)$.

Condiţia (10, c) se poate scrie sub forma:

$$V'_T \leqslant V_T - D_0\ V'_T \tag{32}$$

Mărimea V'_T este o variabilă independentă.

3. Se rezolvă problema de programare liniară formulată, care cere maximizarea expresiei din relaţia (28) în condiţiile respectării restricţiilor (26) şi (27); soluţia optimă a acestei probleme va furniza o valoare numerică pentru V''_T.

4. Se verifică condiţia:

$$V'_T(1 + D_0) \leqslant V_T \pm \varepsilon_v \tag{33}$$

Dacă această condiţie nu este îndeplinită, în limitele erorii admise ε_v, se reiau calculele de la punctul 2 cu altă valoare pentru D_0, continuînd iteraţiile pînă la satisfacerea condiţiei (33); pentru grăbirea convergenţei se adoptă una dintre metodele cunoscute (metoda coardei, metoda lui Newton etc.).

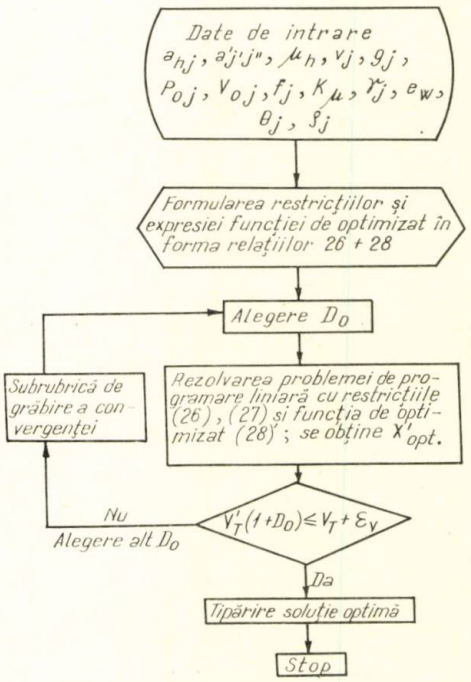


Fig. 2. Schema logică de principiu.

În figura 2 este prezentată schema logică de principiu a rezolvării problemei menţionate.

Problema determinării profilului optim de fabricaţie poate include şi variabile dependente ca rezultat al unor restricţii de forma celor din relaţiile (10 şi 11) şi pentru care valorile numerice se determină utilizînd mărimile componentelor vectorului — soluţie optimă X', obţinute la rezolvarea problemei de programare liniară.

Modelul matematic propus permite rezolvarea problemei de determinare a profilului optim de fabricaţie, neliniară, prin metoda simplex, datorită transformării ei într-o problemă cu „sarcini fixe".

Este posibilă stabilirea profilului de fabricaţie optim pentru o ramură de producţie sau un complex industrial ţinînd seama de amplasamente, de performanţele proceselor tehnologice şi de resursele materiale disponibile.

Totodată, el permite estimarea preţurilor de cost unitare p_j şi investiţiilor necesare pentru fiecare produs în parte, V_{wj}.

Datele de intrare necesare, care sînt constantele problemei, sînt furnizate de procesele tehnologice adoptate şi de calculaţiile de preţ de cost şi deviz întocmite conform legislaţiei în vigoare.

Rezultatele finale obţinute (soluţia optimă), cît şi iteraţiile pe parcurs, furnizează datele complete necesare analizării profilului propus şi alegerii variantei finale a acestuia.

Bibliografie

1. Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., Plant Design and Economies for Chemical Engineers, Mc. Graw-Hill Book Comp. Ed. II-a 1968.
2. Hirsch, W. M., Dantzig, G. B. The Fixed Charje Problem, RM-1383. RAND Corp. 1959.
3. Hadley, G., Non linear and Dynamic Programming Ed. Addison-Wesley Comp., 1964.
4. Mănescu, M., Dumitru, V., Ionescu, V., Barbatu G, I., Programare Matematică în Industria Petrolieră, Ed. Academiei R.S.R. 1970.

C. Dumitrescu şi D. Ionescu

EXTRAPOLAREA UNEI INSTALAŢII DE FLUIDIZARE CU STRAT STRĂPUNS PRIN ÎNCERCĂRI PE MODELE

În cursul cercetărilor privind asimilarea unui nou procedeu de activare a cărbunilor în strat fluidizat [7], a apărut necesitatea unor modificări constructive ale cuptorului existent.

În vederea obţinerii caracteristicilor optime ale procesului, respectiv a modificărilor, s-au folosit modelarea şi analiza dimensională.

În această lucrare se prezintă metoda folosită pentru realizarea unui model după cuptorul de activare a cărbunilor cu strat străpuns [6, 7], precum şi extrapolarea rezultatelor obţinute. Cuptorul de activare cu strat străpuns, care face obiectul acestei lucrări, are forma specifică unui aparat conic de fluidizare.

Problema a apărut o dată cu schimbarea materiei prime, astfel, în loc de mangal din lemn de fag s-a folosit mangal din coajă de nucă, cu caracteristicile fizice din tabela 1.

Schimbarea caracteristicilor fizice ale materiei prime a dus la situaţia în care şarja supusă activării nu mai putea fi menţinută în strat, observîndu-se antrenări masive de material din cuptor, concomitent cu căderi din strat, care fac imposibilă realizarea procesului de activare.

Noile condiţii au arătat necesitatea modificării unor caracteristici geometrice ale cuptorului iniţial, pentru a-l face aplicabil în cazul noului material. Lucrarea a avut drept scop determinarea diametrului gîtului cuptorului D_i, care să permită o fluidizare în bune condiţii fără căderi din strat, precum şi înălţimea maximă de ridicare a jetului în cuptor, în scopul preîntîmpinării antrenării materialului.

În acest scop, s-a realizat un model redus la scară, care, lucrînd la rece, reproduce în condiţii de similitudine procesul hidrodinamic din cuptorul de activare.

Tabela 1

Material	Greutate volumetrică vrac, kg/m³	Densitate reală, kg/m³	Unghi de taluz, o	Granulaţie	
				mărime granule	diametru mediu,*
				mm	
Mangal de fag	260	—	29	2—6	—
Mangal de coajă de nucă folosit iniţial	560	1 420	35	0,5—2	1,26
Mangal de coajă de nucă folosit în model	600	1 420	35	1—2	1,48

* S-a calculat diametrul ca medie ponderată $d_{med} = \frac{\varepsilon x_i d_i}{\varepsilon x_i}$

Acest model a permis studierea caracteristicilor stratului străpuns, obţinut în condiţiile noului material.

Se precizează că acest model reprezintă numai o reducere la scară a cuptorului în condiţiile respectării unei similitudini parţiale, pentru studierea caracteristicilor geometrice ale acestuia, respectiv determinarea valorii optime pentru diametrul gîtului şi înălţimea cuptorului în noile condiţii de lucru.

La alegerea diametrului gîtului cuptorului de activare trebuie să se ţină seama de faptul că procesul de activare este un proces puternic endoterm, pentru care căldura necesară este adusă prin gazele de fluidizare. Apare astfel condiţia introducerii unei cantităţi cît mai mari de gaze, menţinîndu-se domeniul vitezelor care permit realizarea procesului de fluidizare, respectiv mărirea pe cît posibil a diametrului gîtului. În acest sens trebuie să se ajungă la un compromis între cerinţele din punct de vedere hidrodinamic, care pretind o micşorare a diametrului gîtului, şi necesarul din punctul de vedere al bilanţului caloric, care cere o mărire a acestuia.

Funcţionînd în condiţiile unor valori mari ale diametrului gîtului, se ajunge într-un domeniu de lucru critic, în care materialul nu poate fi menţinut în cuptor, apărînd fluctuaţii, a căror înlăturare a format obiectul acestei lucrări. Evident că aceşti parametri sînt influenţaţi, în primul rînd, de caracteristicile fizice ale materialului ce se fluidizează, trebuind a fi determinaţi practic pentru fiecare caz în parte.

Principii de similitudine hidrodinamică şi aplicarea analizei dimensionale folosite la realizarea modelului

Modelul a fost realizat din sticlă la un diametru, D_c, de 150 mm, cu unghiul părţii conice de 65°, avînd posibilitatea schimbării diametrului gîtului, D_i, (tabela 2) şi a înălţimii aparatului.

Datorită faptului că modelul lucrează la rece, caracteristicile fizice ale agentului gazos se păstrează constante în secţiunile aparatului care afectează fluidizarea. În acest sens, modelul se deosebeşte de instalaţia reală, unde temperatura variind pe traseul gazelor, caracteristicile fizice ale acestora variază mult. Deci, în primul rînd, la extrapolarea rezultatelor experimentărilor trebuie să se ţină cont

Tabela 2

Raport diametre, D_c/D_i	4,3	5	5,35	5,9	6,5
Diametru gît, D_i, mm	35	30	28	25,5	23
Suprafaţă gît, cm²	9,65	7,8	6,10	5,1	4,16

de această diferență fundamentală și să se adopte principii de similitudine corespunzătoare.

Încercînd aplicarea strictă a tuturor condițiilor de similitudine, se ajunge la concluzia că nunai instalația însăși poate fi propriul său model. De aici reiese necesitatea limitării la o similitudine parțială, artificiu folosit curent în acest gen de lucrări. Se stabilesc o serie de criterii, astfel [1, 2, 3]:

— În cazul numerelor Reynolds suficient de mari, Re $\geqslant 10^5$, (raportat la viteza în gol în fluidizor și la diametrul acestuia), nu este necesar ca valorile acestui criteriu pentru model să fie absolut egale cu cele din instalația reală, în cazul păstrării acestei condiții de turbulență; pentru valori mai mici se va urma condiția de egalitate a criteriului în ambele instalații.

— Similitudinea geometrică nu trebuie respectată în mod strict limitat, ci trebuie ținut cont de necesitatea corijării diferitelor orificii, în scopul respectării pe model a raporturilor debitelor masice și a cantității de mișcare (criteriul de similitudine Thring — Newby) [3, 4]. Acest criteriu de similitudine se aplică în condițiile de la limita zonei omogene, constituită de stratul fluidizat, adică a orificiilor de intrare a gazelor în strat. Se exprimă sub forma:

$$S_{\text{model}} = \lambda^2 \; S'_R,$$

relație în care S'_R este o secțiune de trecere corectată a orificiului de intrare real S_R, pentru a permite debitarea aceleiași cantități de masă și de mișcare la aceeași viteză ca în orificiul real și în condițiile lucrului cu un gaz identic cu cel din interiorul stratului fluidizat, deci:

$$S_R = S'_R \cdot \frac{\rho_{\text{orificiu}}}{\rho_{\text{strat}}}.$$

În acest caz, valoarea ρ_{strat} reprezintă densitatea specifică a agentului de fluidizare la temperatura stratului, și nu densitatea ansamblului fluid-solid. De specificat că în acest caz avem de-a face cu o similitudine a cîmpurilor de viteze de la limita stratului fluidizat; de asemenea, acest criteriu nu este valabil decît în măsura în care se admite că ansamblul stratului fluidizat poate fi considerat ca omogen și izoterm. După cum se poate constata, rațiunea luării în considerare a acestui criteriu, rezidă în faptul că interesează în mod special tocmai regiunea din imediata apropiere a gîtului de intrare a agentului de fluidizare, zonă unde se realizează contactul dintre agentul de fluidizare cu o anumită temperatură (circa 1 400°C) și viteză (circa 30 m/s) cu stratul fluidizat din cuptor cu o altă temperatură (950°C) și pe care îl susține din punct de vedere hidrodinamic.

De asemenea, înălțimea de ridicare a jetului în cuptor, a doua problemă cercetată, este direct corelată de viteza de intrare a gazelor în cuptor și, implicit, de caracteristicile geometrice (constructive) ale acestei zone.

În cazul experimentărilor de modelare efectuate asupra reactoarelor cu strat fluidizat, trebuie să se ia în considerare și un criteriu specific proceselor de fluidizare, și anume numărul Reynolds raportat la granulația materialului solid, impunîndu-se și păstrarea egalității valorilor acestui criteriu pentru ambele instalații.

În continuare se efectuează o analiză dimensională asupra procesului hidrodinamic ce se discută. Variabilele independente care caracterizează sistemul se pot reduce la următoarele:

D_t este diametrul gîtului, lungimea de referință L;
v — viteza, LT^{-1};
g — accelerația gravitației, LT^{-2};
ρ — densitatea fluidului, ML^{-3};
η — viscozitatea dinamică a fluidului, $ML^{-1}T^{-1}$;
p — presiunea, $ML^{-1}\,T^{-2}$;
Mărimile fundamentale sînt M, L, T.

Forma generală a ecuației de stare a sistemului va fi:

$$\varnothing\ (v, g, \rho, D_t, \eta, p) = 0$$

explicitată pentru p și exprimată ca produs se obține:

$$p = v^a \cdot g^b \rho^c \cdot D_i^e \cdot \eta^f$$

înlocuind cu formulele dimensionale și grupînd termenii asemenea, se obține:

$$M\ L^{-1}\ T^{-2} = L^{a+b-3c+e-f} \cdot T^{-a-2b-f} \cdot M^{c+f}$$

Introducînd condiția de omogenitate, se obțin ecuațiile:

$$c + f = 1$$
$$a + b - 3c + e - f = -1$$
$$a + 2b + f = 2$$

Acestea se rezolvă în funcție de exponenții e și f;

$$b = e + f$$
$$a = 2 - 2\ e - 3f$$
$$c = 1 - f$$

Revenind la ecuația generală și înlocuind exponenții se obține:

$$p = v^{2-2e-3f} \cdot g^{e+f} \cdot \rho^{1-f} \cdot D_i^e \cdot \eta^f$$

Grupînd termenii se obține ecuația criterială a sistemului:

$$\frac{p}{\rho \cdot v^2} = \left(\frac{v^2}{g \cdot D_t}\right)^e \cdot \left(\frac{v^3 \cdot \rho}{\eta \cdot g}\right)^f.$$

Valoarea $\frac{v^2}{g}$ reprezintă, din punct de vedere dimensional, o lungime. În acest caz cel de-al doilea grup adimensional al ecuației este criteriul Reynolds. Ecuația se poate scrie:

$$Eu = Fr^m \cdot Re^n.$$

Deci, procesul este controlat de aceste trei criterii de similitudine. În cazul sistemelor omologe de mărimi absolute diferite, aceste criterii sînt incompatibile, deoarece respectarea fiecăruia impune o variație diferită a vitezei, în funcție de mărimea lineară. Utilizînd în cele două sisteme gaze cu proprietăți fizice mult diferite și alegînd o scară adecvată, este posibil însă ca între anumite limite să se satisfacă două criterii simultan. Astfel, în cazul experimentărilor de modelare a unor procese este necesar să se aleagă asemenea condiții de experimentare, încît viteza procesului să depindă în mod predominant de un singur criteriu. În cazul proceselor fizice și, în special, cînd se urmărește studierea dinamicii unei anumite porțiuni a instalației, întrebuințînd sisteme neomologe se poate ajunge în situația satisfacerii a două criterii [3, 5].

Considerînd specificul problemei cercetate în cazul de față, și anume căderea materialului din strat și

înălțimea de ridicare a jetului, se admite că procesul depinde, în special, de viscozitate și gravitație.

Rezultate obținute

Se analizează condițiile de similititudine la model și la instalația reală pe baza cărora s-au efectuat modificările constructive la instalația existentă.

În cursul determinărilor efectuate pe model cu mangal din coji de nuci cu granulația astfel ajustată, (tabela 1), încît să respecte criteriul Reynolds raportat la dimensiunile particulelor, s-au reprodus fenomenele observate în instalația existentă, respectiv imposibilitatea menținerii materialului în strat. Reducînd însă progresiv diametrul gîtului, s-a ajuns pentru ∅ 25,5 mm și, în special, ∅ 23 mm la obținerea unui regim de lucru stabil fără căderi și antrenări din strat. Analizînd rezultatele experimentărilor s-a considerat că trebuie aleasă pentru extrapolare situația cu diametrul gîtului de 23 mm, prezentînd condiții de stabilitate maximă.

Extrapolarea s-a efectuat prin aplicarea criteriului Thring — Newby, respectiv determinarea diametrului gîtului în condițiile corectării secțiunii acestuia, ținînd cont de diferențele de temperatură care apar în această zonă. Astfel, în stratul fluidizat se menține o temperatură de 950°C, în timp ce în gît aceasta variază între 1 200 și 1 400°C. S-a lucrat la scara 1/6,65, folosind pentru extrapolare formula:

$$S_R = S'_R \cdot \frac{\rho_{strat}}{\rho_{gît}} \qquad \text{unde :} \qquad S'_R = \frac{1}{\lambda^2} S_M \cdot$$

S_M este secțiunea gîtului la model ∅ 23 mm 0,000416 m²;

λ — scara de reducere 1/6,65 $1/\lambda^2 = 44,3$;

S'_R — secțiunea gîtului necorectată = 44,2 × 0,000416 m² = 0,0184 m² (∅ 154 mm);

ρ_{strat} — densitatea gazelor la temperatura stratului 950°C,

$\rho_{strat} = 0,290$ kg/m³;

$\rho_{gît}$ — densitatea gazelor la temperatura din gît:

$\rho_{gît}$ 1 200°C = 0,240 kg/m³;

$\rho_{gît}$ 1 400°C = 0,211 kg/m³.

S_R — secțiunea gîtului corectată:

$$S_R\ (1\,200°) = 0,0185 \times \frac{0,290}{0,240} = 0,0223 \text{m}^2$$

(∅ 168 mm);

$$S_R\ (1\,400°) = 0,0185 \times \frac{0,290}{0,211} = 0,0254 \text{m}^2$$

(∅ 180 mm).

Deci, diametrul gîtului la instalația existentă trebuie să fie cuprins între 168 și 180 mm. Se alege valoarea de 170 mm pentru condiții mai stabile.

Mangalul cu care s-au efectuat experimentările în model a avut o granulație mai mare decît cel folosit în instalația existentă, obținută prin îndepărtarea fracțiunii — 1 mm, respectiv diametrul mediu 1,84 mm, față de 1,26 mm, numerele Reynolds rezultate în aceste condiții s-au situat între 110 și 130 pentru ambele instalații.

În continuare se analizează respectarea criteriilor de similitudine Reynolds și Froude în model și instalația existentă modificată. În urma acestei analize se va determina intervalul optim de viteze al gazelor în gîtul instalației în care va trebui să se lucreze pentru a se putea reproduce situația favorabilă obținută în model (tabela 3).

Tabela 3

Nr. crt.	Specificații	Model	Existentă
1	Agentul de fluidizare	aer 20°C	gaze ardere* 1 300°C
2	Diametrul gîtului, mm	23	170
3	Viscozitatea dinamică a agentului (η) × 10^{-6}, kgf/s /m²	1,84	5,87
4	Greutatea specifică a agentului (γ), kgf/m³	1,216	0,233
5	Intervalul Reynolds $\frac{(vd\gamma)}{\eta g}$	18 500—24 800	18 500—24 800 (impus)
6	Intervalul optim de viteze în gît a agentului de fluidizare, m/s	12—16 (experimental)	27—36
7	Intervalul Froude	637—1 130	637—1 130 (impus)
8	Intervalul optim de viteze în gît, ale agentului de fluidizare, m/s	12—16	32,6—43,5

* Se lucrează cu valoarea medie a temperaturii.

Din datele prezentate în tabelă reiese că trebuie să se lucreze în intervalul de viteze în gît de 32—36 m/s, cînd se reproduce în instalația reală, situația favorabilă obținută în model.

Înălțimea optimă a reactorului determinată în model a fost extrapolată pe baza aplicării similitudinii geometrice, respectiv înălțimea modelului împărțită cu scara considerată (λ).

Bibliografie

1. Bratu, Em. Similitudine . În: Rev. Chim. 4, 1961.
2. Kasatchin, A. C. Procese și aparate principale în industria chimică. București, Ed. tehnică, 1963.
3. Johnstone, R. E. și Thring, M. W. Pilot plants, models and scale up. Methods în Chemical Engineering. Mc. Graw. Hill Book co 1957.
4. Chagnon, P. și Moinard, J. Essais sur modèle en vue de l'extrapolation d'une unité industrielle de fluidisation. Journées de l'hydraulique (IX — eme) Paris, 1966.
5. Esayan, M. Folosirea modelelor în ingineria chimică. În: Rev. Chim. nr. 1, 1965, p. 4.
6. Dumitrescu, C. și Ionescu, D. Strat străpuns — un aspect al fluidizării. În: Rev. Chim. 18, nr. 9, 1967, p. 552.
7. Ionescu, D., Dumitrescu, C., Vigă, I. și colab. Cuptor de activare a cărbunilor în strat străpuns. Brevet R.S.R. 49558 1967.

◇ ◇ ◇

N. Petcov

ANOZI DE TITAN PENTRU FABRICAREA ELECTROCHIMICĂ A CLORULUI

În decursul celor 75 de ani de dezvoltare a fabricării clorului și a sodei caustice, prin procedee electrochimice, s-au propus și utilizat următoarele materiale, mai importante, pentru confecționarea anozilor: magnetita, platina și grafitul. Magnetita deși este un material ieftin, datorită greutăților de prelucrare, conductibilității și rezistenței mecanice scăzute nu a găsit utilizarea practică. Platina a fost utilizată la fabricarea electrochimică a clorului. La noi în țară, electroliza de la Uzinele chimice—Turda, a funcționat pînă în 1925 cu anozi de platină, la care, ca și în alte țări, s-a renunțat din cauza prețului ridicat. Descoperirea grafitului de către Acheson, la începutul secolului nostru, a dus rapid la utilizarea lui în exclusivitate, pînă în prezent, la procese electrochimice de fabricare a clorului, datorită proprietăților sale superioare și prețului său de cost redus. Dezavantajul principal al anozilor de grafit, uzura chimică și mecanică în exploatare, care îi face să nu aibă dimensiuni stabile în timp, nu a constituit o piedică în calea dezvoltării capacităților de producție a clorului, dovada fiind unități cu o producție de 500—700 t clor/zi.

După o supremație a anozilor din grafit, de aproximativ cinci decenii, preocuparea de a găsi un material care să aibă proprietăți superioare grafitului și care să-și mențină dimensiunile în timp, a determinat efectuarea de cercetări intense în această problemă, în ultimii 20 de ani. S-a urmărit ca electrozii pentru cele două procedee electrochimice de fabricare a clorului — catod de mercur sau diafragmă — să satisfacă în principal următoarele cerințe:

— rezistență chimică mare față de mediul de lucru;

— rezistență mecanică mare, astfel încît să-și păstreze dimensiunile în timpul exploatării;

— conductibilitate electrică cît mai bună;

— proprietățile suprafeței materialului să poată reduce supratensiunea de descărcare a clorului sau cel mult să o mențină pe cea inițială la punere în funcțiune a anodului;

— uzinarea ușoară, astfel încît să se poată da configurația corespunzătoare condițiilor optime de funcționare;

— influență neglijabilă sau în limite admise de procesul tehnologic asupra purității produselor finite;

— securitate tehnică în exploatarea instalației;

— cheltuieli de investiție și de înlocuire a anozilor economic acceptabile.

Ideea de a confecționa anozi metalici din tantal sau tungsten acoperiți cu un strat fin de platină aparține inventatorului american Stevens. Anodului din tantal i se poate da, prin prelucrare, configurația dorită spre deosebire de cel din tungsten, care prezintă dificultăți de uzinare. Prețul extrem de ridicat și producția redusă de tantal au făcut ca cercetările să se oprească asupra titanului, care este de 30—35 ori mai ieftin decît tantalul.

În acest sens s-au încercat anozi de titan acoperiți cu oxizi de mangan, platină, platină și iridiu. Experimentările cu anozi acoperiți cu oxizi de mangan nu au depășit faza de laborator. Cei acoperiți cu un film de platină, din punct de vedere electrochimic, se comportă identic cu anozii din platină.

Încercările efectuate în U.R.S.S. folosind electrolizorul cu diafragmă B G K — 17 echipat cu anozi de titan platinat (ATP) au arătat că potențialul la 1 KA/m² are o valoare constantă de 1,5 V; la 2 KA/m² de 1,7 V, iar consumul de platină este de 0,8 g la tona de clor. Cele menționate arată că, în aceste condiții, este rațional să se mărească densitatea anodică de curent la noile tipuri de electrolizoare cu diafragmă echipate cu ATP. Ținînd seama că pentru un metru pătrat de anod și o grosime de doi microni a filmului sînt necesare circa 43 g de platină, care totuși se consumă în exploatare, rezultă că inițial sînt necesare investiții apreciabile, iar cheltuielile de exploatare influențează negativ prețul de cost, datorită consumului de platină. Pe lîngă cele arătate — la electrolizoarele cu catod de mercur — filmul de platină este vulnerabil la contactul accidental cu amalgamul de mercur, iar proprietățile platinei nu sînt ideale pentru descărcarea clorului, din cauza modificărilor pe care le suferă filmul superficial de oxigen absorbit chimic, în special la densități mari de curent, cînd supratensiunea poate atinge valori pînă la 0,5 V. Uzura filmului activ, cît și fenomenele arătate pot fi reduse substanțial prin acoperirea titanului cu un aliaj format din 70% Pt și 20—30% Ir. Investițiile însă devin și mai mari, iar pericolul pierderii metalelor nobile prin scurtcircuitare nu se înlătură.

Un pas important în direcția creării posibilităților de utilizare a anozilor metalici la fabricarea clorului a fost făcut în anul 1958 de H. B. Beer, prin descoperirile sale bazate pe proprietățile excelente ale titanului (greutate specifică 4,5, punct de topire 1 690°C, rezistivitate electrică 47,8 M. Ω. cm acoperit cu un strat de cristale ale unor oxizi metalici, care sînt rezistenți la coroziunea mediului de lucru și au proprietăți electrice necunoscute pînă la acea dată.

Oronzio de Nora din Italia — deținător al patentului — a reușit să fabrice tipul de anod de titan acoperit cu oxizi metalici, denumit „anod cu dimensiuni stabile" (A D S), care în prezent se introduce pe scară mare în industrie.

După cum se vede din figura 1, *a* și *b*, forma anodului (De Nora) se deosebește fundamental de aceea a anodului de grafit. El are configurația unui grătar cu suprafața inferioară perfect plană, avînd

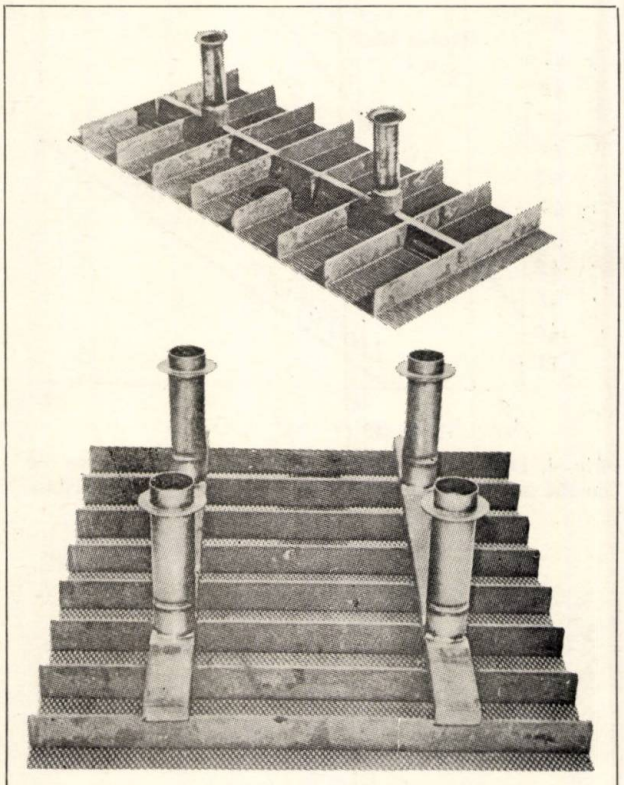


Fig. 1. Anozii din titan De Nora Italia.

întărituri de susţinere şi manşoane în care se înşurubează tija de cupru pentru alimentare cu curent electric.

Forma de grătar a anodului şi conductibilitatea electrică ridicată a materialului permit descărcarea şi degajarea uşoară a clorului gazos spre spaţiul anodic. Figura 2 arată diferite configuraţii ale anodului (grătarului) de a căror alegere depinde într-o măsură apreciabilă mărimea „efectului de bule", care ia naştere în spaţiul de electrolit dintre catod şi anod, manifestîndu-se prin valori diferite ale căderilor de tensiune, după cum se vede din figura 3. În cazul anozilor metalici avînd configuraţia din figura 1 „efectul de bule" se manifestă într-o zonă mai mică de 1,5 mm de faţă inferioară a anodului, fapt care face posibilă menţinerea distanţei dintre electrozi sub 3 mm, ceea ce la grafit este considerată ca limită minimă.

Figurile 4 şi 5 arată comparativ tensiunea electrolizoarelor cu catod de mercur (De Nora) si cu diafragmă (Elincor) în funcţie de densitatea de curent; iar figura 6 — potenţialul de descărcare al clorului tot în funcţie de densitatea de curent.

În tabela 1 se dau comparativ caracteristicile principale de funcţionare ale electrolizatorului cu mercur (De Nora) şi cu diafragmă (Elincor) echipat cu anozi de titan şi de grafit.

În tabela 2 se indică comparativ bilanţul de tensiuni ale electrolizorului de mercur la densitatea de curent de 10 kA/m^2, după datele firmei de Nora

Deocamdată în literatura de specialitate nu s-au publicat alte date comparative ale caracteristicilor prezentate în figurile 4, 5, 6 şi în tabelele 1 şi 2.

Tabela 1

Electrolizorul	Cu diafragmă		Cu mercur	
	materialul anozilor			
	grafit	titan	grafit	titan
Intensitatea, kA	30	50	300	300
Tensiunea, V	3,72*	3,58*	4,62	4,1
Densitatea de curent, kA/m^2	1,1	1,75	9,3	13,0
Randament de curent, %	96,5	96,5	95—97	97—98
Suprafaţa anodică, m^3	27,2	28,6	32,3	23,3
Consum de curent continuu pe t de Cl_2, kWh	2 815	2 700	3 680	3 270
Temperatura saramurii, °C	66	89,5	—	—
Temperatura catolitului, °C	91	95,5	—	—
Viaţa anozilor, zile	240	1 300	300	min. 720
Viaţa diafragmei, zile	115	170	—	—

* Inclusiv pierderi în bare.

Tabela 2

Indici	Grafit	Titan
Potenţial anodic	1,47	1,37
Potenţial catodic	1,85	1,85
Pierderi în anod	0,15	0,15
Pierderi în saramură	0,60	0,40
Efectul bulelor	0,90	0,13
Total, V	4,97	3,90

Anozii de titan protejaţi cu oxizi ai unor metale, dintre care se pare că oxidul de ruteniu este cel mai important, prezintă următoarele avantaje mai importante faţă de platină:

— stratul de acoperire al titanului este mai rezistent chiar la densităţi de curent mari;

— potenţialul de descărcare al clorului se menţine la aceeaşi valoare în timpul exploatării;

— stratul de acoperire nu este umezit de amalgam, fapt pentru care la un scurtcircuit nu este afectat în măsură mare. Contactul direct între stratul de oxizi şi mercur este împiedicat de filmul apos aflat la suprafaţa stratului de oxizi, limitînd acţiunea arcului electric încă din faza iniţială.

Pe lîngă cele menţionate, anozii de titan mai prezintă următoarele aspecte pozitive:

— nu necesită personal special pentru ajustarea distanţei dintre electrozi;

— se reduc opririle electrolizoarelor pentru spălare, datorită depunerilor şlamului de grafit;

— calitativ, clorul este mai bun din lipsă de CO_2 şi hidrocarburi clorurate, cu efecte favorabile asupra randamentului de lichefiere;

— se elimină necesitatea purificării saramurii de ionul SO_4, respectiv se reduc cheltuielile pentru reactivi şi investiţii în utilajele necesare purificării;

— se poate lucra cu densităţi de curent peste 10 kA/m^2, tensiunea rămînînd sub cea a electrolizoarelor echipate cu anozi de grafit, respectiv cu un consum mai mic de energie electrică.

Se menţionează în mod special efectul favorabil al anozilor de titan în cazul electrolizoarelor cu

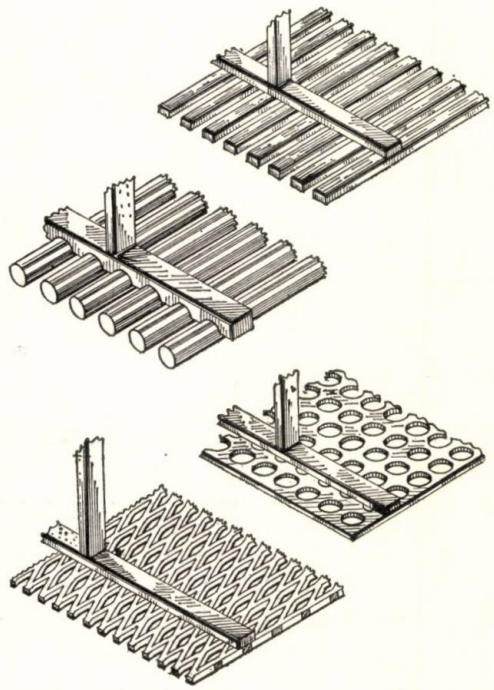


Fig. 2. Diferite configuraţii ale anodului din titan.

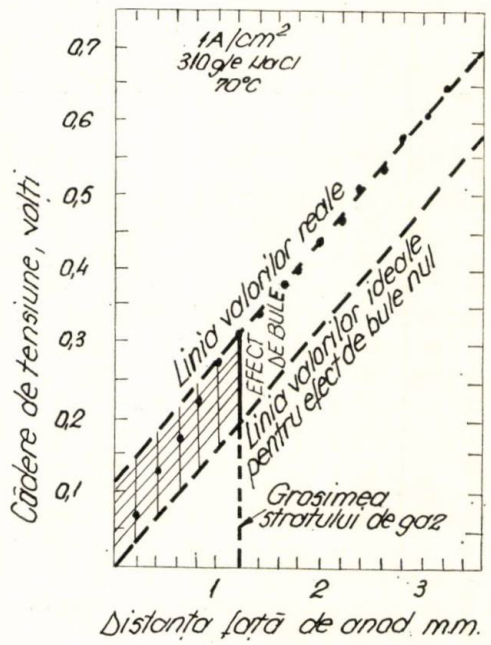


Fig. 3. Determinarea efectului de bule.

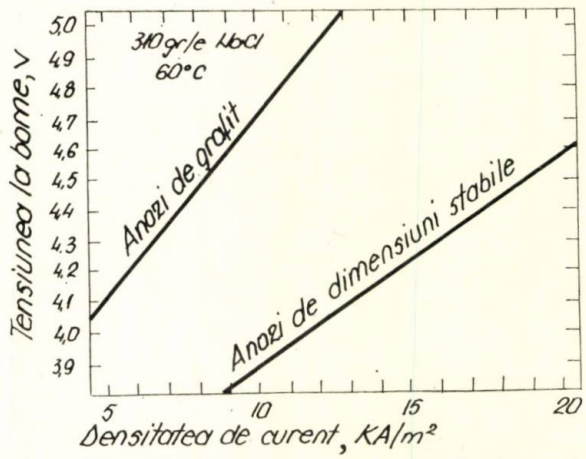


Fig. 4. Diagrama tensiunii în funcţie de densitatea de curent a electrolizorului cu catod de mecur tip de Nora.

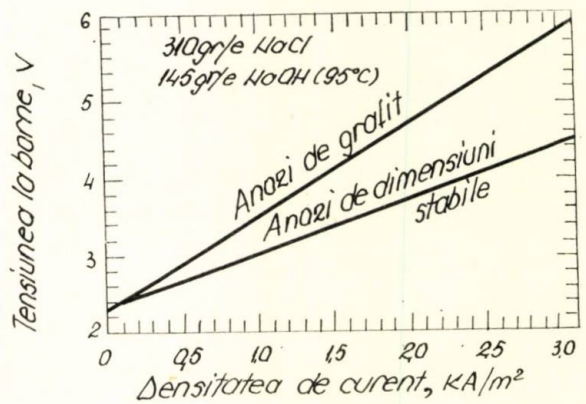


Fig. 5. Diagrama tensiunii în funcţie de densitatea de curent a electrolizorului cu diafragmă tip Elincor.

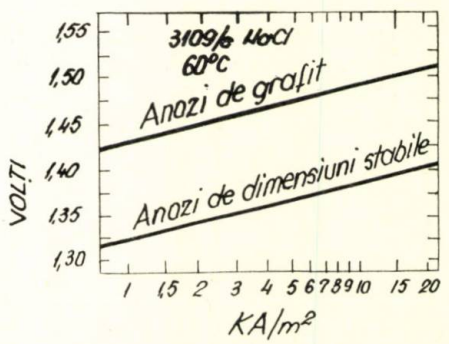


Fig. 6. Potenţialul anodic de descărcare a clorului pe anozi de grafit şi de titan activat (de Nora).

diafragmă. Se ştie că, la toate tipurile moderne de electrolizoare cu diafragmă, nu se poate regla distanţa între anod şi catod datorită poziţiei fixe de montaj al anozilor de grafit. Prin uzura lor căderea de tensiune creşte. Astfel, la creşterea distanţei între poli de la 10 la 30 mm şi la o densitate de curent de 910 A/m², căderea de tensiune creşte de la 0,177 la 0,483 V. Prin echiparea electrolizoarelor cu anozi de titan, aceştia avînd dimensiuni stabile, creşterea tensiunii datorită acestei cauze dispare. Viaţa diafragmei creşte deoarece particulele de grafit nu mai contribuie la colmatarea ei. Densitatea de curent poate fi mărită faţă de grafit datorită cantităţii mici de energie electrică consumate sub formă de căldură şi, deci, se menţine temperatura saramurii în limite admisibile.

Utilizarea anozilor de titan şi a diafragmei schimbătoare de ioni în locul celei de azbest va constitui un mare pas în favoarea procedeului cu diafragmă.

Bibliografie

1. De Nora, O. În: La Chimica e l'industria, **50**, nr. 6, 1968, p. 642.
2. Iachimenko, L. M. şi colab. În: Him. Prom. nr. 10, oct. 1962, p. 728.
3. * * * În: European Chemical News, oct. 1969, p. 34.
4. De Nora, O. În: Dimensionally stable anodes (catalog 1969).
5. De Nora, O. În: Les anodes dimensionnellement stables en titane active (D S A) dans l'electrolyse des chlorures alcalins. Conferinţa ţinută la Bonn în oct. 1969.
6. * * * În: Informations Chemie International, feb. 1969, p. 29.
7. Stender, V. V. şi colab. În: J. Prikl. Him., XLII, 1969, p. 584.

◇ ◇ ◇

C. Firoiu şi O. Ionescu

METODĂ DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ A ALIAJELOR TERNARE Fe-Cr-Ni DEPUSE PE CALE GALVANICĂ

În literatura de specialitate sînt date metode de analiză cantitativă pentru aliaje ternare Fe — Cr — Ni pentru probe a căror greutate variază adesea între 0,2 şi 2,1 g.

Pentru studierea compoziţiei aliajelor Fe—Cr—Ni depuse galvanic, aceste metode dau rezultate satisfăcătoare numai dacă se folosesc electrozi de dimensiuni mari, pe care se pot depune cantităţi de cîteva sute de mg. Avînd în vedere că în cercetarea de laborator se întrebuinţează frecvent electrozi de dimensiuni reduse cu suprafaţa de ordinul a cîtorva cm^2, iar straturile de bună calitate au grosimi de cîţiva microni, apare necesitatea folosirii unor metode de analiză mai exacte, care să permită determinarea în limite de precizie admisibile a unor cantităţi de ordinul zecilor de mg.

Ţinînd seama de indicaţiile din literatură şi de numărul mare de încercări de laborator efectuate de autori, s-a ajuns la elaborarea unei metode, care se pretează pentru analiza de probe luate în cantităţi de ordinul menţionat.

I. Principiul şi stabilirea metodei de analiză

La stabilirea metodei de analiză s-au folosit soluţii sintetice obţinute prin amestecarea în anumite proporţii a soluţiilor de sulfat de fier, sulfat de nichel şi sulfat de crom de concentraţii cunoscute, în mediu de acid sulfuric (pentru varianta I) şi a soluţiilor de clorură de fier, clorură de nichel şi clorură de crom, cu concentraţiile de asemenea cunoscute, în mediu de acid clorhidric şi acid azotic (varianta a II-a).

S-a căutat ca sărurile respective să fie introduse în amestec în cantităţi de acelaşi ordin de mărime cu cele care rezultă prin dizolvarea straturilor de aliaj depuse pe catozi mici în condiţiile de laborator.

Pentru cazul cînd la dizolvare se foloseşte o soluţie diluată de acid sulfuric, proba se împarte în trei porţiuni, în vederea determinării separate a fierului, cromului şi nichelului. Fierul se determină complexometric la $pH = 1$, în prezenţă de acid sulfosalicilic, cromul manganometric prin titrarea cu permanganat de potasiu a excesului de sulfat fero-amoniacal (sare Mohr) folosit la reducerea cromului oxidat în prealabil cu persulfat de amoniu, iar nichelul se determină gravimetric prin precipitare cu dimetilglioximă, după blocarea fierului cu acid tartric.

Dacă la prepararea soluţiilor se foloseşte amestecul de acid clorhidric şi acid azotic, metoda de analiză se deosebeşte întrucîtva în privinţa determinării cromului, în sensul că oxidarea în prealabil a cromului se face cu perhidrol, în mediu alcalin, după care urmează îndepărtarea precipitatului de hidroxid de fier şi nichel prin filtrare, apoi tratarea cu sare Mohr şi titrarea cu permanganat de potasiu a excesului de sulfat fero-amoniacal.

Rezultatele analizelor făcute pe soluţii sintetice sînt date în tabelele 1 şi 2.

Tabela 1

ANALIZA AMESTECURILOR DE SULFAŢI DE FIER, CROM ŞI NICHEL ÎN MEDIU DE ACID SULFURIC

Nr. probei	Conţinutul metalelor în amestec, mg								
	fier			crom			nichel		
	introdus în amestec	determinat experimental	abaterea de la val. medie	introdus în amestec	determinat experimental	abaterea de la val. medie	introdus în amestec	determinat experimental	abaterea de la val. med.
1	9,60	9,58	—0,03	3,71	3,76	+0,03	2,52	2,54	+0,03
2	9,60	9,62	+0,01	3,71	3,69	—0,04	2,52	2,50	—0,01
3	9,60	9,58	—0,03	3,71	3,72	—0,01	2,52	2,48	—0,03
4	9,60	9,66	+0,05	3,71	3,75	+0,02	2,52	2,51	0,00
Valori medii	—	9,61	0,03	—	3,74	0,025	—	2,51	0,018
Eroarea absolută		9,60—9,61 = —0,01			3,71—3,72 = —0,02			2,52—2,51 = 0,01	
Eroare relativă		$\frac{0,03 \times 100}{9,61} = 0,31\%$			$\frac{0,025 \times 100}{3,74} = 0,67\%$			$\frac{0,018 \times 100}{2,51} = 0,71\%$	

Tabela 2

ANALIZA AMESTECURILOR DE CLORURI DE FIER, CROM ŞI NICHEL ÎN MEDIU DE ACID CLORHIDRIC ŞI ACID AZOTIC

Nr. probei	Conţinutul metalelor în amestec, mg								
	fier			crom			nichel		
	introdus în amestec	determinat experimental	abaterea de la valoarea medie	introdus în amestec	determinat experimental	abaterea de la valoarea medie	introdus în amestec	determinat experimental	abaterea de la valoarea medie
1	7,05	7,08	+0,06	4,40	4,37	—0,03	2,52	2,53	+0,03
2	7,05	6,95	—0,07	4,40	4,45	+0,11	2,52	2,49	—0,01
3	7,05	7,08	+0,06	4,40	4,25	—0,09	2,52	2,51	+0,01
4	7,05	6,98	—0,04	4,40	4,28	—0,06	2,52	2,48	—0,02
Valori medii		7,02	0,057	—	4,34	0,072	—	2,50	0,017
Eroarea absolută		7,05—7,02 = 0,03			4,40—4,34 = 0,06			2,52—2,50 = 0,02	
Eroarea relativă		$\frac{0,057\times100}{7,02} = 0,80\%$			$\frac{0,072\times100}{4,34} = 1,66\%$			$\frac{0,017\times100}{2,50} = 0,68\%$	

II. Modul de lucru la analiza aliajelor

Se dizolvă aliajul depus în cantitate de 20—40 mg pe electrodul de platină în circa 15 ml de soluţie obţinută prin amestecarea a 70 ml HCl concentrat şi 20 ml HNO_3 concentrat, după care se aduce la balon cotat de 100 ml. Din această soluţie se iau trei porţiuni a cîte 25 ml, care servesc la determinarea în parte a fierului, cromului şi nichelului.

Determinarea fierului. Se diluează proba de 25 ml la 75—100 ml, se aduce soluţia la pH = 1 cu hidroxid de amoniu, se adaugă 1 ml acid sulfosalicilic 5% şi se titrează apoi fierul cu complexon III de concentraţie 0,01 M, pînă ce soluţia virează de la culoarea roşu-portocaliu la culoarea galben-verzui.

Cantitatea de fier (G_{Fe}) în proba analizată se calculează cu relaţia:

$$G_{Fe} = 4\times0,000558\times V_1\times f_1,\ g \qquad (1)$$

unde:

0,000558 reprezintă cantitatea de fier complexată de 1 ml complexon III de 0,01 M, g;

V_1 — volumul de soluţie complexon III folosită la titrare, ml;

f_1 — factorul soluţiei de complexon III determinat cu soluţie de sulfat de zinc [3].

Determinarea cromului. Se aduce proba de 25 ml la pH = 8—10 cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu 10% şi apoi se oxidează tot cromul la crom hexavalent cu circa 20—30 ml apă oxigenată 3%. După aceea, se fierbe soluţia pînă nu se mai degajă oxigen, se răceşte şi se filtrează. Pentru înlăturarea excesului de apă oxigenată, în timpul fierberii se pot adăuga cîteva picături de permanganat de potasiu. Filtratul se tratează cu acid sulfuric concentrat pînă la reacţie acidă, după care se adaugă soluţie de sulfat feroamoniacal 0,05 N, pînă la apariţia culorii verzi pronunţate, care indică reducerea cromatului. Excesul de sare Mohr se titrează cu permanganat de potasiu 0,05 N pînă la apariţia culorii roz persistentă, timp de 2—3 min.

Cantitatea de crom (G_{Cr}) în proba analizată se calculează cu relaţia:

$$G_{Cr} = 4\times0,0008668\ (V_2\cdot f_2 - V_3)f_3,\ g \qquad (2)$$

unde:

0,0008668 reprezintă cantitatea de crom corespunzătoare unui ml soluţie de permanganat de potasiu 0,05 N, g;

V_2 — volumul soluţiei de sare Mohr introdusă în exces în proba analizată, ml;

f_2 — factorul de corespondenţă a soluţiei de sare Mohr faţă de soluţia de permanganat de potasiu [4];

V_3 — volumul soluţiei de permanganat de potasiu 0,05 N consumat la titrarea excesului de sare Mohr, ml;

f_3 — factorul soluţiei de permanganat de potasiu.

Determinarea nichelului. Proba de 25 ml se tratează cu soluţie de acid tartric 50%, cîte 20 ml pentru fiecare gram de aliaj, apoi se adaugă soluţie de hidroxid de amoniu 1/1 (15—20%) pînă la reacţie alcalină. Dacă tot fierul a fost complexat de către acidul tartric, soluţia trebuie să devină clară; în caz contrar se mai adaugă acid tartric. După aceea se precipită nichelul cu dimetilglioximă, după metoda clasică [5].

Cantitatea de nichel (G_{Ni}) din proba analizată se calculează cu relaţia:

$$G_{Ni} = 4\times0,2032\times m,\ g \qquad (3)$$

unde:

0,2032 reprezintă cantitatea de nichel corespunzătoare unui gram de nichel dimetilglioximă, g;

m — greutatea precipitatului de nichel dimetilglioximă, g.

Tabela 3

REZULTATELE ANALIZEI ALIAJELOR TERNARE Fe – Cr – Ni DEPUSE PE CALE GALVANICĂ

Nr. probei	Conținutul metalelor în aliaje								
	fier			crom			nichel		
	determinat experimental, mg	eroarea, mg	exprimat %	determinat experimental, mg	eroarea, mg	exprimat %	determinat experimental, mg	eroarea, mg	exprimat %
1	14,0	0,0	54,47	7,1	0,0	27,62	4,6	0,2	17,91
2	13,7	0,3	53,30	7,0	0,1	27,23	5,0	0,2	19,47
3	14,3	0,3	54,37	7,2	0,1	27,48	4,8	0,0	18,15
Valori medii	14,0	0,2	54,05	7,1	0,07	27,44	4,8	0,13	18,31
Eroarea relativă		$\frac{0,2\times100}{14}=1,43\%$			$\frac{0,07\times100}{7,1}=0,98\%$			$\frac{0,13\times100}{4,8}=2,70\%$	

Metoda descrisă a fost folosită de către autori la analiza aliajelor ternare Fe — Cr — Ni obținute pe cale galvanică. Pentru exemplificare, în tabela 3 sînt date rezultatele analizei a trei aliaje depuse pe electrod de platină la temperatura de 25°C, pH = 3 și densitatea de curent de 10 A/dm².

Comparînd rezultatele din tabela 3 cu cele din tabelele 1 și 2, se constată că metoda prezentată dă o precizie satisfăcătoare la analiza aliajelor Fe — Cr —Ni depus pe cale galvanică în cantități de ordinul a 25 mg.

III. Concluzii

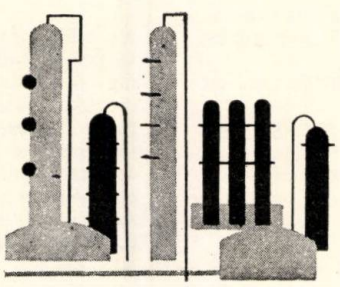
1. Metoda de analiză a fost stabilită pe baza cercetării soluțiilor obținute prin dizolvarea sărurilor de fier, crom și nichel în diferite proporții.

2. Metoda a fost aplicată analizei aliajelor ternare Fe — Cr — Ni depuse galvanic pe electrozi de platină în cantități de ordinul a 20—30 mg.

3. Metoda a dat rezultate reproductibile cu erori în limitele admise pentru aliajele cu compozițiile: 50—80% Fe, 15—30% Cr și 5—20% Ni.

Bibliografie

1. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică, Ed. tehnică, București, 1961.
2. Crișan, Al. și Pfeiffer, M. M. Analiza complexometrică a unui oțel aliat cu Ni și Cr. În. Rev. Chim. nr. 2, 1967, p. 109–111.
3. Liteanu, C. Chimia analitică cantitativă. Volumetria, Ed. tehnică, București, 1959.
4. Dîmov, A. M. Analiza tehnică a minereurilor și metalelor, Ed. tehnică, București, 1952.
5. Macarovici, C. Chimia analitică cantitativă, Gravimetria, Ed. tehnică, București, 1959.
6. Ray, S. K. și Banerjee, T. Electrodeposition of 18/8 Steinless Steel, Electroplating and Metal Finishing, 4, nr. 20, 1967, p. 109.
7. Chindler, N. și Benţa, M. Analiza rapidă a fontelor și oțelurilor Ed. tehnică, București, 1968.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

În industria îngrășămintelor cu azot, sînt de remarcat următoarele îmbunătățiri aduse unor tehnologii existente, recent publicate în revistele de specialitate.
În industria acidului azotic al cărui consum este în continuă creștere, ca urmare a dezvoltării de îngrășăminte complexe bazate pe atacul nitric al fosforitelor, se pun ca probleme importante reducerea consumului de energie electrică pe tona de acid azotic și reducerea conținutului în oxizi de azot a gazelor reziduale, în vederea evitării poluării aerului atmosferic din preajma noilor instalații ce se construiesc la capacități din ce în ce mai mari.
Urmărind realizarea acestor obiective un grup de tehnologi din Uniunea Sovietică au realizat un procedeu care constă din următoarele faze:

— epurarea prealabilă a aerului de impurități mecanice cu ajutorul unor filtre cu saci. De aici aerul este trimis la un compresor cu curgere axială, de joasă presiune și apoi răcit. Cu o presiune de 3,5 kg/cm² aerul este apoi introdus într-un turbocompresor care îl comprimă la 7,5 kg/cm². De aici aerul necesar reacției este încălzit la 270°C, într-un schimbător de căldură, cu ajutorul oxizilor de azot ce se formează în camera de oxidare, și apoi introdus în reactor, în amestec cu vaporii de amoniac proveniți prin vaporizarea amoniacului lichid, într-un schimbător de căldură. Înainte de a intra în reactor amestecul de aer-amoniac este din nou filtrat;

— oxidarea amoniacului decurge la 900°C în prezența unui catalizator alcătuit din 12 site avînd 1 024 de ochiuri/cm² și o grosime a sîrmei de 0,09 mm, confecționate din aliaj platin-rodiu. Oxizii de azot rezultați din reactor sînt răciți de la 900 la 250°C într-un schimbător de căldură, care generează aburi de 16 at și 230°C. În caz de necesitate transferul de căldură de la oxizii de azot la apă poate fi astfel organizat, încît să se obțină abur de 40—100 at, ce pot fi supraîncălziți la 450—525°C, în vederea utilizării lor într-o turbină pentru producerea de energie electrică.
Oxizii de azot răciți la 250°C sînt introduși în camera de oxidare unde, o dată cu trecerea lor în bioxid de azot, temperatura gazelor se ridică la 320°C. Camera de oxidare cuprinde, la partea superioară, un filtru suplimentar de intercepție din platină. Din camera de oxidare, oxizii de azot rezultați sînt răciți printr-un schimbător de căldură pînă la temperatura de 170—175°C și apoi într-un condensator în care temperatura de lucru variază între 45 și 50°C. În aceste condiții acidul azotic se formează prin combinarea vaporilor de apă condensați cu bioxidul de azot. După ieșirea din condensator, acidul azotic este trimis la turnul de absorbție în timp ce oxizii de azot răciți și separați în condensator sînt introduși pe la partea inferioară a turnului. Turnul de absorbție are un diametru de 3,2 m, o înălțime de 44 m și este echipat cu 50 de talere. Căldura de reacție din turnul de absorbție este preluată pe primele 35 de talere cu ajutorul unor serpentine răcite cu apă la 30°C în circuit închis. Acidul azotic rezultat din turnul de absorbție este trecut într-o coloană de suflare, alimentată cu aer la 130°C cu ajutorul unui turbocompresor. Oxizii de azot eliminați din acidul azotic format avînd o concentrație de 58—60%, sînt reintroduși în coloana de absorbție în timp ce produsul finit este trecut în rezervoarele de depozitare.
Dimensiunile turnului de absorbție indicate se referă la o instalație de 360 t/zi acid azotic monohidrat, ceea ce corespunde la o producție de 30 000 t N anual.
Consumurile de materii prime, auxiliare și utilități pe tona de acid azotic monohidrat sînt următoarele:

— amoniac lichid	290 kg
— platină	150 mg
— gaze naturale	120 m³
— catalizator de paladiu	17 mg
— catalizator de oxid de aluminiu	0,024 kg
— apă dedurizată pentru generatorii de abur	1,96 m³
— apă de răcire	130 m³

Pe tona de acid azotic se debitează în rețelele energetice ale platformei:

abur de 16 at	1,75 t
energie electrică	5 kWh

Cel de-al doilea obiectiv urmărit de tehnologii sovietici în acest procedeu constituie cea de-a treia fază a instalației, și anume cea a epurării gazelor reziduale.
La ieșirea din turnul de absorbție gazele reziduale conținînd 0,1—0,06% oxizi de azot și 3—3,5% oxigen și avînd temperatura de 10—15°C sînt introduse într-o cameră de combustie unde se încălzesc la 390—450°C prin amestecare cu gazele provenite din combustia gazului natural, într-un curent de aer realizat de un turbocompresor. După ieșirea din camera de combustie gazele sînt introduse într-un reactor de epurare catalitică, echipat cu două straturi de catalizator, și anume unul superior alcătuit din oxid de aluminiu paladic și al doilea alcătuit numai din oxid de aluminiu. În acest reactor are loc combustia compușilor cu hidrogen și reducerea oxizilor de azot la azot elementar. Temperatura la ieșirea din reactor trebuie menținută între 710 și 730°C. În aceste condiții gazele sînt trecute printr-o turbină cu gaz de unde ies la temperatura de 400°C și presiunea de 1,06 at. Ele sînt trecute apoi printr-un schimbător de căldură unde sînt răcite pînă la 170—180°C, generînd vapori de 13—16 at. La ieșirea în atmosferă aceste gaze, care sînt evacuate printr-un coș de mare înălțime, nu conțin mai mult de 0,04—0,03% volume oxizi de azot.
Pe linia îmbunătățirii condițiilor de fabricație a acidului azotic, respectiv a reducerii prețului de cost, cercetări extinse se efectuează și în alte țări. Aceste cercetări sînt, în general, axate fie pe îmbunătățirea bilanțurilor energetice ale instalațiilor, fie pentru obținerea unor catalizatori mai activi sau mai ieftini decît aliajele actuale de platin-rodiu.
În cadrul cercetărilor axate pe găsirea unor catalizatori, mai sînt de menționat rezultatele interesante obținute de firma americană Girdler care a obținut cu un compus de cobalt-alumină, performanțe care se afirmă a fi similare celor obținute cu platin-rodiu. Societatea franceză Grande-Paroisse, a anunțat, de asemenea, rezultate interesante cu un nou catalizator într-o instalație-pilot, iar firma americană C.C.I. se preocupă, de asemenea, cu înlocuirea platin-rodiului în instalațiile de acid azotic, cu un catalizator mai ieftin. Cercetări susținute în acest domeniu se efectuează și în U.R.S.S. În domeniul îmbunătățirii bilanțurilor energetice, în afara procedeului sovietic descris, mai este de menționat și procedeul pus la punct de firma britanică Humphrey și Glasgow, iar în domeniul concentrării acidului azotic sînt de menționat realizările societății Pinteh Bamag (S.U.A.) care afirmă că a pus la punct un procedeu ce permite obținerea simultană a unui acid concentrat cu minimum 99% acid azotic în paralel cu acidul azotic de concentrație uzuală avînd 55—60% HNO_3. Este probabil că în anii care urmează actualul catalizator de platin-rodiu să fie înlocuit cu altul mai ieftin și tot atît de activ, situație în care, în afara unei reduceri inițiale a investiției și a cotei corespunzătoare de amortizare, se poate reduce și costul efectiv al materialelor auxiliare.

În industria acidului sulfuric este de remarcat faptul că în ultimii ani s-a realizat o gamă foarte variată de catalizatori pe bază de vanadiu, capabili să funcționeze în condițiile cele mai variate întîlnite în industrie, ca, de exemplu, concentrații diferite de SO_2 în gaze. Pe această linie, firma Topsore din Danemarca a realizat următorii catalizatori: Catalizatorul VK 38 A cu o greutate specifică de 1,32 și cu o densitate aparentă de 0,83 kg/l, avînd un conținut de V_2O_5 de 60—65 g/l și o rezistență axială la sfărîmare de 200—300 kg/cm². Acest catalizator funcționează la temperaturi între 400 și 640°C cu un grad de conversie de 95% în cazul unui gaz conținînd 10% O_2 și 8% SO_2. În ceea ce privește rezistența mecanică a

acestui catalizator, se menționează că în cazul unei probe de 25 g, introdusă într-un tub de 30 cm și mișcată alternativ de 500 de ori, pierderile sînt de sub 1%. În cazul în care temperatura gazelor sulfuroase este coborîtă pînă la 370°C, conversia bioxidului de sulf la trioxid de sulf se poate realiza cu catalizatorul VK 7.

Un alt catalizator din cadrul aceleiași grupe a dat o conversie de peste 95% în cazul unor gaze sărace conținînd între 1 și 2% bioxid de sulf și un procentaj redus de oxigen. Acești catalizatori avînd o rezistență mecanică bună sînt ușor otrăviți de fluoruri, cloruri sau de praf. De aceea fluorurile și clorurile trebuie îndepărtate, iar praful redus prin filtrare sub cîteva miligrame pe metrul cub.

Cu ori care din catalizatorii menționați sînt posibili coeficienți de conversie globală de peste 96%, în sobe de contact cu patru treceri. În ceea ce privește gradul de încărcare al catalizatorului acesta, exprimat în litri de catalizator pe tonă de acid sulfuric și pe zi, variază în funcție de concentrația gazelor în bioxid de sulf, respectiv de materia primă folosită și de gradul de conversie urmărit, după cum urmează:

— grad de conversie minim	98,0	98,6
Încărcarea catalizatorului pentru:		
— gaze provenite din arderea sulfului	160	210
— gaze provenite din prăjirea piritei	170	230
— gaze provenite din prăjirea concentratelor zincoase	190	260
— gaze provenite din arderea hidrogenului sulfurat	190	260

În afara problemei catalizatorilor, problema materiilor prime continuă să rămînă o problemă deschisă în industria acidului sulfuric. Pe această linie sînt interesante progresele realizate în R. D. Germană cu privire la obținerea bioxidului de sulf din sulfat de calciu. În principiu sulfatul de calciu natural, sau rezultat ca subprodus de la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, situație în care i s-a atribuit numele de fosfogips, este redus cu cărbune, în cuptoare rotative, la temperatura de 1 200°C, cu formare de bioxid de sulf, bioxid de carbon și oxid de calciu. Prin adăugarea unor cantități convenabile de argilă, nisip și oxizi de fier sulfatului de calciu, înainte de introducerea acestuia în cuptorul rotativ, la ieșirea acestuia o dată cu gazele conținînd bioxidul de sulf rezultă și un clinker de ciment de bună calitate. Nisipul și argila utilizate trebuie uscate în prealabil înainte de a fi introduse în cuptorul rotativ. Oxidul de fier se introduce sub forma cenușilor de pirită care se amestecă cu cocsul ce constituie agentul de reducere a sulfatului de calciu.

În ceea ce privește sursa de sulf, respectiv sulfatul de calciu ce poate fi utilizat, cel provenit din fabricarea acidului fosforic, respectiv fosfogipsul prezintă cele mai mari dezavantaje în comparație cu anhidrida sau gipsul natural. Dintre acestea cel mai important este faptul că existența unor cantități oricît de mici de P_2O_5 în fosfogips, afectează calitatea cimentului rezultat, după cum existența fluorurilor provenite, de asemenea, din atacul apatitelor cu acid sulfuric, afectează atît procesul de formare a cimentului, cît și catalizatorul de conversie a bioxidului de sulf la trioxid de sulf.

În cazul în care trebuie să se recurgă la fosfogips, ca sursă de sulf, acesta este supus unei calcinări. Bioxidul de sulf rezultat prin reducerea sulfatului de calciu, înainte de a intra în secția de oxidare este purificat prin spălare și prin filtrare cu ajutorul unor filtre electrice, pentru eliminarea prafului, a umidității și a urmelor de fluor.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid sulfuric monohidrat pornind de la fosfogips, anhidridă sau gips natural sînt următoarele:

	Fosfogips	Anhidridă	Gips nat.
Fosfogips 94,5% $CaSO_4$	1,84 t	—	—
Anhidridă 95% Ca SO_4	—	1,63 t	—
Gips natural 75% $CaSO_4$	—	—	2,18 t
Argilă 25% Al_2O_3, 51% SiO_2	0,27 t	0,27 t	0,27 t
Nisip 94% SiO_2	0,08 t	0,08 t	0,08 t
Cenuși de pirită	0,01 t	0,01 t	0,01 t
Energie electrică	200 kWh	200 kWh	215 kWh
Apă 15°C	50 m³	18 m³	55 m³
Combustibil (10 000 kcal/kg)	0,34 t	0,23 t	0,28 t
Rezultă pe tona de monohidrat, ciment	0,95 t	0,95 t	0,95 t

Cu toate că în acest procedeu costul materiilor prime și al utilităților este redus, investițiile sînt mari așa încît la alegerea procedeului celui mai oportun de fabricare a acidului sulfuric, trebuie ținut seama de condițiile locale specifice. Astfel, în conjunctura actuală în care prețul sulfului elementar este în scădere pe plan mondial, faptul că o instalație de acid sulfuric bazată pe procedeul descris costă de șapte ori mai mult decît o instalație similară pe sulf elementar, este un factor de care trebuie să se țină seama.

Instalațiile de obținere a acidului sulfuric, bazate pe procedeul fosfogips se realizează în linii tehnologice unitare, echipate cu cîte un singur cuptor rotativ avînd capacități de 150, 200 și 350 t/zi acid sulfuric monohidrat. Pentru instalații de acid sulfuric de capacități mai mari este necesară montarea mai multor linii în paralel.

Din punctul de vedere al acidului sulfuric, instalația descrisă poate produce acid de orice concentrație și oleum.

Din punctul de vedere al calității cimentului produs, aceasta depinde de sulfatul de calciu folosit ca materie primă, după cum urmează:

	Fosfogips	Anhidrit	Gips natur.
Rezistența, kg/cm²:			
după trei zile	100	200	150
după șapte zile	200	300	225
după 28 de zile	325	400	350

În cazul unei crize de sulf și a necesității acute de acid fosforic, balanța sulfului în atacul fosforitelor cu acid sulfuric, integrînd o fabrică de acid sulfuric cu o fabrică de acid fosforic se închide pozitiv în sensul că recirculînd sulful, 80% din acesta se recuperează, așa încît consumul suplimentar de sulf sub orice formă necesar unei producții de acid fosforic se reduce la circa 20% din cel teoretic necesar.

Tot pe linia valorificării unor noi baze de materii prime pentru industria acidului sulfuric trebuie menționat și procedeul de desulfurare a gazelor arse puse la punct de Bergbau Forschung din R. F. a Germaniei, care a încercat în două instalații-pilot utilizarea cărbunelui activ pentru eliminarea bioxidului de sulf din gazele rezultate prin arderea cărbunelui sau a combustibililor lichizi conținînd sulf. Procedeul se bazează pe faptul că la temperaturi de peste 100°C, bioxidul de sulf, oxigenul și vaporii de apă existenți în gazele de ardere pot fi adsorbite cu ajutorul cărbunelui activ și transformate în acid sulfuric, care se concentrează în porii cărbunelui activ dezactivîndu-l. Regenerarea activității cărbunelui se poate face fie prin încălzirea acestuia, situație în care acidul sulfuric adsorbit se descompune în produsele din care s-a format, fie extrăgînd acidul sulfuric cu ajutorul apei.

Reactorul folosit pentru desulfurarea gazelor de ardere este un vas cilindric vertical cu manta dublă, în care gazele intră lateral de-a lungul unei generatoare și ies de-a lungul unei alte generatoare diametral opuse. Cărbunele activ, folosit ca agent de adsorbție, se află într-o circulație continuă, de sus în jos, în vasul de adsorbție. După ce a adsorbit bioxidul de sulf particulele de cărbune activ, evacuate pe la partea inferioară a vasului de adsorbție, curg într-un vas de desorbție, în care sînt amestecate cu nisip fierbinte. Amestecul de granule introdus pe la partea superioară a vasului de desorbție este evacuat pe la partea inferioară a acestuia, în timp ce un curent de gaz inert este introdus în contracurent în desorber. Amestecul de cărbune reactivat și nisip, evacuat din desorber trece printr-o sită pentru separarea nisipului, care după ce este reîncălzit se recirculă în desorber, în timp ce carbonul activ după ce este în prealabil răcit se recirculă în adsorber.

O altă variantă tehnologică experimentată constă din extracția acidului sulfuric, din cărbunele activ cu apă. În această instalație vasul de adsorbție este similar celui din procedeul anterior. Cărbunele conținînd bioxid de sulf este introdus într-o coloană de spălare, în care este spălat continuu cu ajutorul unei soluții diluate de acid sulfuric. Cărbunele astfel spălat este reintrodus în vasul de adsorbție, fără o uscare prealabilă.

Cele două variante tehnologice au fost experimentate timp de peste un an de zile, utilizînd gazele de ardere a unor termocentrale. Fiecare din acestea au funcționat la un debit de gaze de 2000 N m³/h cu o temperatură la intrarea în instalație între 140 și 210°C. Randamentul global de extracția sulfului s-a constatat că variază în funcție de concentrația în bioxid de sulf a gazelor de ardere, între 65% pentru o concentrație de 800 părți la milion bioxid de sulf și 95% pentru concentrații de 2 500 părți la milion bioxid de sulf. Concentrația în bioxid de sulf a gazelor ce părăsesc vasul desorbție în cazul primei variante a procedeului, variază între 20 și 30%, iar concentrația acidului sulfuric în cazul variantei a doua a procedeului spălînd cărbunele cu apă este de 20%.

În afara obiectivului principal urmărit, şi anume cel al valorificării bioxidului de sulf din gazele de ardere a combustibililor, procedeul descris mai prezintă şi avantajul reducerii prafului din gazele de ardere, contribuind astfel la reducerea poluării aerului. Astfel, în cazul unor gaze de ardere conţinînd 2,5 g/m³ prin varianta I a procedeului, concentraţia în praf a gazelor evacuate a scăzut la 150 mg/m³, iar în cazul în care concentraţia iniţială a fost de 0,75 g/m³, după adsorbţie ea a scăzut la 75 mg/m³. În cazul utilizării variantei a doua, cu regenerare umedă, eliminarea prafului din gazele evacuate, sau mai precis reţinerea lui, s-a făcut cu un randament de 90%.

Volumul producţiei de detergenţi sintetici a depăşit în deceniul care se încheie, în majoritatea ţărilor industrializate, pe cel al producţiei de săpun. În ţările din vestul Europei numai poroducţia de alchilaţi liniari, care a atins în anul 1969, 700 000 t este prevăzută o creştere la 860 000 t în anul 1972, iar în S.U.A. unde nivelul producţiei acestor produse a fost de 270 000 t în anul 1968 a fost prevăzută o creştere la 290 000 t la nivelul anului 1972. Este interesant faptul că, în ultimii ani, 80% din consumul mondial de detergenţi are loc în Europa, S.U.A., Japonia şi Australia, care nu reprezintă mai mult de 30% din populaţia globului.

O dată cu creşterea rapidă a consumului şi a producţiei de detergenţi, în ţările industrializate au apărut şi unele aspecte negative ale utilizării lor. Astfel, în R. F. a Germaniei încă din anul 1950 s-a constatat că utilizarea pe scară largă a tetrapropilenbenzensulfonatului (t.p.b.s.) duce la formarea unor spume persistente în apele reziduale ale unor centre populate. Cercetările ulterioare au dovedit că în aceste ape concentraţia în t.p.b.s. nu depăşeşte 10—15 mg/l situaţie în care acest produs nu formează spume persistente şi că persistenţa spumelor este provocată de existenţa în apele menajere a unor stabilizatori de spumă cum sînt proteinele. Întrucît însă, eliminarea unor astfel de stabilizatori nu a fost posibilă prin însăşi provenienţa apelor reziduale menajere, iar pe de altă parte legislaţia apărută în decembrie 1962 intrată în vigoare la 1 octombrie 1964 în R. F. a Germaniei prevede o degradabilitate minimă de 80%, cercetările în acest domeniu s-au axat pe obţinerea unor alchilbenzensulfonaţi noi în care radicalul alchilic este liniar. Materia primă necesară alchilării a devenit astfel fracţiunea de *n*-parafine $C_{11} - C_{15}$, care se extrage din lampant şi motorină cu ajutorul sitelor moleculare.

Sitele moleculare sînt zeoliţi cu o structură cristalină prezentînd numeroase cavităţi în interiorul cristalelor.

Întrucît *n*-parafinele au un diametru critic de aproximativ 4,9 Å şi izoparafinele au un diametru critic de peste 5 Å utilizarea unor zeoliţi a căror cavităţi nu depăşesc 5 Å permite adsorbţia selectivă a *n*-parafinelor şi astfel separarea acestora de izoparafine şi de celelalte hidrocarburi cu care se găsesc în amestec. Primele site moleculare au fost aplicate industrial în anul 1962 pentru separarea *n*-parafinelor $C_5 - C_{10}$ din benzine. Dezvoltarea rapidă a motoarelor cu reacţie şi a turboreactoarelor a necesitat adoptarea procedeului la separarea unor *n*-parafine superioare din lampant şi ulterior din motorină. Primul procedeu de separare a *n*-parafinelor a fost procedeul Isosiv pus la cale de Union Carbide. În acest procedeu *n*-parafinele erau adsorbite sub presiune, desorbţia avînd loc sub efectul reducerii presiunii de lucru. Procedeul prezenta dezavantajul unor dificultăţi de desorbţie în cazul unor *n*-parafine superioare.

Alte patru procedee realizate ulterior folosesc un desorbent care înlocuieşte *n*-parafinele din site după adsorbţia acestora şi care, la rîndul lui, este desorbit din site atunci cînd în acestea se introduce o nouă şarjă de hidrocarburi conţinînd *n*-parafine. Aceste procedee sînt: procedeul TSF pus la punct de Texaco procedeul BP pus la punct de British Petroleum, procedeul Molex, pus la punct de VOP şi procedeul Esso.

Primele două folosesc ca desorbent pentanul, procedeul Esso foloseşte amoniacul în acelaşi scop, iar procedeul Molex este singurul care funcţionează continuu în fază lichidă cu o singură coloană, în care are loc atît absorbţia, cît şi desorbţia. În afară de acestea în cursul anului trecut în R. D. Germană, la uzina Lenna s-a pus la punct un procedeu original de obţinere a *n*-parafinelor, folosind un desorbent cu eficienţă ridicată respectiv un compus, o combinaţie de compuşi ce prezintă un dipolmoment mare şi sînt protonofilici. Ca urmare a utilizării unui astfel de desorbent şi a altor îmbunătăţiri tehnologice, capacitatea efectivă a sitelor moleculare a putut fi mărită cu 50—100%, selectivitatea procesului a fost îmbunătăţită, iar perioada de utilizare a sitelor înainte de a fi necesară regenerarea acestora prin oxidare a putut fi adusă la 100 000 de ore. Randamentul de extracţie al *n*-parafinelor prin acest procedeu variază între 90 şi 95%. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi ale acestui procedeu în comparaţie cu procedeele convenţionale, pentru o instalaţie de extracţie a 50 000 t/an de *n*-parafine $C_{10} - C_{18}$ sînt următoarele:

Consumuri/tona de *n*-parafine	Procedeul R.D.G.	Procedeul convenţional
Ulei de încălzire, t	0,34—0,49	0,09
Apă de răcire, m³	51—265	80,0
Energie electrică, kWh	370—432	394
Desorbent, kg	10—20	6
Gaze de vehiculare, Nm³	100—150	30
Site moleculare de 5 Å, kg	1,6—2,0	0,35
Site moleculare de 4 Å, kg	0,10—0,15	—

Dintre procedeele enumerate, în ţările din vestul Europei şi în S.U.A. procedeul Molex este cel mai răspîndit. Ca materie primă în acest procedeu se foloseşte fracţiunea $C_{11} - C_{14}$ din distilarea primară. Ca agent de desorbţie se foloseşte o fracţiune $C_7 - C_8$ de *n*-parafine care se recirculă continuu.

În tabela ce urmează se indică un exemplu de conţinut în *n*-parafine a unei fracţiuni $C_{10} - C_{16}$ folosită ca materie primă pentru extracţie şi a compoziţiei extrasului:

	Compoziţia în % masă a:	
	materiei prime	extractului
n-C_{10}	0,5	3,5
n-C_{11}	1,5	10,9
n-C_{12}	4,0	25,7
n-C_{13}	4,7	25,3
n-C_{14}	3,3	21,3
n-C_{15}	1,4	7,7
n-C_{16}	0,1	0,9
Total *n*-parafine	15,5	95,3
Conţinut în aromatice	12	—
Indice de brom	124	—

Costurile de investiţie şi de exploatare pentru două instalaţii de extracţie a *n*-parafinelor prin procedeul Molex, sînt indicate în tabela următoare:

Capacitatea de extracţie de *n*-parafine în m³/zi	85 000	278 000
Costuri de investiţie, dolari	1 785 000	3 280 000
Costuri de exploatare, dolari/zi:		
— *utilităţi:*		
— combustibil	360	1 200
— apă de răcire	4	11
— energie electrică	72	240
— *manoperă:*		
— operatori, 2 pe schimb	240	240
— supraveghere	85	85
— cheltuieli generale	33	33
— servicii laborator	75	75
— lucrări înlocuirea sitelor	143	475
— cheltuieli de întreţinere	365	750
Total cheltuieli zilnice	1 817	3 794
Costuri de operare în cenţi/l	2,18	1,36

Trebuie menţionat faptul că fracţiunea $C_{11}—C_{15}$ folosită ca materie primă în acest procedeu este utilizată în amestec cu alte fracţiuni în combustibilul pentru motoare cu reacţie la preţ de combustibil toate cheltuielile aferente procesului de deparafinare fiind încărcate pe fracţiunea de *n*-parafine extrasă.

După separarea *n*-parafinelor, acestea sînt supuse clorurării sau dehidrogenării pentru a le transforma în olefine sau în

clorparafinele corespunzătoare, respectiv pentru a deveni agenţi de alchilare ai benzenului. Atît clorurarea, cît şi dehidrogenarea decurg în cazul *n*-parafinelor cu randamente relativ reduse şi cu formarea de produse secundare. În general, parafinele nereacţionate în aceste procese sînt introduse împreună cu produsele de reacţie devenite agenţi de alchilare, la alchilare şi apoi separate prin distilare, pentru a fi reintroduse în circuit. Trecerea *n*-parafinelor în agenţi de alchilare se realizează industrial prin mai multe procedee. Astfel, Union Carbide clorurează *n*-parafinele cu clor gazos, la temperatura de 40°C, în prezenţa luminii ultraviolete. Clorparafinele rezultate sînt condensate cu benzenul, în prezenţa clorurii de aluminiu drept catalizator, la temperatura de 80—90°C, cu formarea de alchil-benzeni bruţi, ce purifică prin distilare şi decolorare, pentru a fi transformaţi într-un produs finit satisfăcător.

U.O.P. a pus la punct un alt procedeu de obţinerea alchilbenzenilor. Acesta constă din dehidrogenarea catalitică a *n*-parafinelor la *n*-monoolefinele cu acelaşi număr de atomi de carbon, urmată de adiţia benzenului la acestea în prezenţa acidului fluorhidric drept catalizator.

Alchilbenzenii rezultaţi sînt purificaţi prin fracţionare. Aceste produse dau prin sulfonare detergenţi cu o bună biodegradabilitate.

În cazul unei instalaţii folosind acest procedeu şi avînd o capacitate de producţie de 35 000 t/an alchilbenzen, costul instalaţiei, este estimat la 3,9 mil. dolari, iar cel al cheltuielilor de fabricaţie de 15,5 cenţi/kg, în timp ce în cazul unei instalaţii de 60 000 t/an costul instalaţiei este de numai 5,2 mil. dolari, iar cel al cheltuielilor de fabricaţie de numai 14,8 cenţi/kg. Pentru instalaţii de capacităţi egale, în exemplul de calcul ales, capacitatea de producţie fiind de 56 000 t/an, costul unei tone de alchilbenzen prin procedeul U.O.P. revine la 157 dolari, în timp ce prin intermediul clorparafinelor costul tonei de alchilbenzen revine la 159 dolari, ceea ce duce la concluzia că alegerea unuia dintre cele două procedee descrise depinde în principal de posibilităţile de plasare a subproduselor. Deşi în prezent, procedeul prin clorparafine este mai răspîndit, procedeul U.O.P. nefiind industrializat decît abia din anul 1968, există premisa că acesta din urmă va domina în viitorul apropiat producţia de alchilbenzen.

O altă materie primă valoroasă, în obţinerea unor detergenţi biodegradabili, o constituie α-olefinele liniare, care sulfonate direct cu trioxid de sulf lichid în proces continuu, duc la α-olefinesulfonate care sînt detergenţi cu proprietăţi superioare alchilbenzenilor liniari sulfonaţi. Ca materii prime pentru obţinerea acestor detergenţi pot fi folosite orice fel de parafine extrase din uleiuri, pentru îmbunătăţirea calităţii acestora. În cazul folosirii unor parafine conţinînd hidrocarburi ramificate, acestea sînt supuse unui tratament de cracare pentru ruperea catenelor laterale. În urma acestui tratament se formează în principal olefine din seria $C_5 - C_{21}$.

O a doua cale nu mai puţin importantă de obţinere a α-olefinelor constă din oligomerizarea etilenei cu ajutorul unor catalizatori Ziegler, rezultînd α-olefine $C_4 - C_{30}$.

Detergenţii de tipul α-olefinelor sulfonate se produc pe scară industrială în S.U.A. şi Japonia pe linia dehidrogenării parafinelor. Procedeul ce porneşte de la etilenă este încă scump pentru a putea rezista concurenţei făcută de alchilbenzenii sulfonaţi. Revenind la alchilbenzensulfonaţii ce ocupă în prezent ponderea cea mai mare în detergenţii de uz casnic, după obţinerea *n*-parafinelor şi după alchilarea benzenilor cu derivaţii acestora, ultima fază constă în sulfonarea alchilbenzenului. Această sulfonare se realizează cu ajutorul trioxidului de sulf ce poate proveni din trei surse: din troxid de sulf lichid, din oleum sau din sulf elementar.

În cazul sulfonării cu trioxid de sulf provenit din trioxid de sulf lichid, materia primă o constituie trioxidul de sulf lichid stabilizat în forma gama, avînd un punct de topire de 16,8°C şi un punct de fierbere de 44,8°C. Întrucît modificarea gama poate fi transformată cu uşurinţă în polimerul alfa sau în forma beta, în prezenţa unor mici cantităţi de apă la temperaturi joase, trioxidul de sulf lichid trebuie depozitat la temperaturi variind între 30 şi 40°C, într-o atmosferă absolut uscată. Din rezervorul de depozitare, trioxidul de sulf lichid este pompat într-un evaporator încălzit cu abur şi apoi amestecat cu aer uscat şi comprimat la 1,3 at înaintea introducerii în sulforeactor.

În cazul folosirii de trioxid de sulf din oleum, acesta este adus la fierbere pentru evacuarea trioxidului de sulf. În unele procedee sulfonarea alchilbenzenului decurge direct cu oleum.

În cazul folosirii sulfului elementar ca sursă de trioxid de sulf, acesta este pulverizat în stare topită într-un arzător, în amestec cu un curent de aer uscat, iar curentul de bioxid de sulf format după ce este răcit de la 720 la 430°C este introdus într-o sobă de contact cu pentoxid de vanadiu drept catalizator. Menţinerea unor condiţii optime de reacţie se realizează prin injectarea de aer între cele trei etape ale conversiei. Trioxidul de sulf rezultat este răcit la 40—60°C înainte de a fi introdus la sulfonare.

În cazul utilizării de trioxid de sulf lichid sau de oleum trebuie asigurate rezervoare de depozitare mai costisitoare decît în cazul utilizării de sulf elementar. La utilizarea oleumului ca agent de sulfonare se ridică problema diminuării acidului sulfuric epuizat şi a depozitării oleumului cu peste 30% SO_3, în special în zonele cu climă rece.

Considerînd investiţiile aferente unei instalaţii de trioxid de sulf, pornind de la sulf elementar, egale cu unitatea, costul investiţiilor pentru o instalaţie de trioxid de sulf din oleum revine la 0,65—0,70, iar cel al unei instalaţii de trioxid de sulf din trioxid de sulf lichid la 0,55—0,60.

Sulfonarea propriu-zisă decurge în proces continuu cu un raport molar între trioxid de sulf şi alchilbenzen de 1:1,1 sub o amestecare şi răcire intensă. Gradul de conversie al alchilbenzenului este de minimum 98% în toate procedeele. Problema preluării căldurii de reacţie prezintă o importanţă deosebită întrucît o încălzire prea îndelungată duce la produse de culoare închisă, în timp ce o răcire prea rapidă dăunează randamentului de sulfonare.

Faza următoare, care constă din neutralizarea acizilor sulfonici rezultaţi, se realizează cu ajutorul soluţiilor de hidroxizi alcalini sau a amoniacului. Reacţia fiind puternic exotermă, răcirea şi amestecarea trebuie să fie foarte intense. Uzual se folosesc soluţii alcaline de 46% care asigură o fluiditate satisfăcătoare a masei în timpul vehiculării acesteia şi un exces minim de apă, care asigură condiţii optime de uscare.

În cazul sulfonării α-olefinelor cu trioxid de sulf se formează atît acizi alchensulfonici, cît şi sulfone, care la neutralizare trec în alchensulfonaţi alcalini. Raportul dintre trioxid de sulf şi α-olefine este de 1,15—1,20 moli.

Procesul decurge într-un reactor cu fibre în care curentul de aer — trioxid de sulf, conţinînd 3—4% vol. SO_3 circulă în contracurent cu filmul de α-olefine. Reactorul constituie problema cheie a acestui procedeu întrucît nepreluarea instantanee a căldurii de reacţie duce la formarea unor produse secundare nedorite.

Neutralizarea în acest proces este mai complexă decît în cazul alchilbenzenului liniar întrucît numai 50% din produsele rezultate sînt acizi sulfonici, restul fiind sulfone. Din această cauză trebuie introdusă o cantitate de hidroxid de sodiu corespunzătoare atît neutralizării acizilor sulfonici prezenţi iniţial, cît şi celor formaţi ulterior prin hidroliza sulfonelor, această ultimă operaţie decurgînd în condiţii optime la temperaturi variind între 149 şi 160°C.

După neutralizare masa de reacţie este supusă unei operaţii de albire pentru ca sulfonatul să capete o culoare satisfăcătoare. Această operaţie constă din tratarea sulfonatului cu o soluţie de hipoclorit de sodiu, la temperatura de 49°C, timp de o oră. Cantitatea de hipoclorit folosită reprezintă circa 3% din cea de sulfonat supusă albirii.

În ceea ce priveşte costul investiţiilor pentru o instalaţie de sulfonare a alchilbenzenilor liniari, instalaţiile continue devin mai economice decît cele discontinue, la capacităţi de peste 2 000 t/an.

Detergentul brut astfel obţinut este supus apoi unei operaţii de condiţionare care constă din amestecarea acestuia cu o serie de adjuvanţi, din care ponderea cea mai mare o ocupă tripolifosfatul de sodiu, acesta ajungînd în multe cazuri pînă la 60% vol. faţă de alchilbenzensulfonatul de sodiu.

Tripolifosfatul de sodiu care prezintă avantajul de a bloca toţi ionii de calciu şi magneziu din apa de spălare, prezintă dezavantajul că reintrodus în circuitul rîurilor provoacă o dezvoltare exagerată a plantelor acvatice.

Alţi adjuvanţi mai importanţi sînt:

— perboratul de sodiu care joacă rolul de agent de albire;

— silicatul de sodiu care reduce acţiunea corosivă a apei asupra utilajelor în care are loc procesul de spălare;

— carboximetilceluloza care are rolul de a împiedica redepunerea murdăriei pe ţesături, deosebit de utilă în cazul spălării ţesăturilor de bumbac, şi alcoolul polivinilic care are acelaşi rol în cazul fibrelor sintetice.

În afara acestora majoritatea fabricanţilor folosesc agenţi de albire fluorescenţi, care absorb lumina ultravioletă reflectînd-o sub formă de lumină vizibilă, imprimînd ţesăturilor un aspect strălucitor după spălare.

În general, se aleg produse fluorescente care dau o strălucire albăstruie rufelor, aceasta fiind mai apreciată.
În unele formule de detergenţi condiţionaţi se adaugă şi mici cantităţi de substanţe bacteriostatice, iar în ultimul timp au început să se utilizeze şi enzime menite să hidrolizeze proteinele şi grăsimile în vederea accelerării solubilizării petelor de grăsime, ouă, sînge, lapte etc. Detergentului i se mai adaugă esenţe parfumate şi ca ingredient de umplutură sulfat de sodiu.
Cu toate progresele importante realizate pe linia reducerii efectelor negative asupra mediului înconjurător, în producţia de detergenţi prin folosirea de parafine liniare sau de α-olefine, problema poluării apelor ca efect al creşterii consumului de detergenţi rămîne încă o problemă majoră. O primă preocupare o constituie în acest domeniu reducerea utilizării tripolifosfatului de sodiu, care în majoritatea detergenţilor intră în proporţii de pînă la 60%.
În Canada, în anul 1970, este în curs de legalizare o limitare a proporţiei de tripolifosfat de sodiu pînă la 25% şi se discută o limitare în continuare pînă la 10%, începînd din anul 1972.
În S.U.A., în 1965 s-a calculat că sub formă de deşeuri de detergenţi s-au introdus în ape aproape 200 000 t compuşi ai fosforului, care au dezvoltat algele unicelulare de tipul *Chlorella pyrenoidosa* în aşa măsură încît apa nu se mai poate autopurifica. În prezent, se desfăşoară cercetări extinse în vederea înlocuirii tripolifosfatului de sodiu cu derivaţi modificaţi ai amidonului conţinînd polielectroliţi adiţionali.
Un alt domeniu interesant de cercetare în domeniul detergenţilor este cel al utilizării esterilor zaharozei, care deocamdată nu sînt competitivi. Cu toate acestea se apreciază că prin legislaţiile determinate de prevenirea poluării mediului înconjurător, cercetătorii vor găsi căi din ce în ce mai economice, care să permită realizarea de detergenţi mai ieftini şi mai inofensivi.

Conform unor studii recente privind costul utilajelor pentru industria chimică, a rezultat că exponentul cu care creşte valoarea acestora în funcţie de mărime, şi care pe ansamblul industriei chimice este de 0,6 — (factorul lui Lang) este foarte diferit de la o categorie de utilaje la alta, iar în cazul aceleiaşi categorii pe grupe de mărimi. Limitele maxime între care variază acest factor sînt 0—2,3, cea inferioară remarcîndu-se, de exemplu, în cazul pompelor dozatoare de debite mici în care costul lor nu variază în funcţie de mărime, iar cea superioară fiind remarcată în cazul mantalelor de sticlă pentru coloane unde costul lor în funcţie de diametru creşte cu un indice mult mai mare decît unitatea, respectiv decît o creştere direct proporţională.
În unele cazuri, acest indice are chiar valori relative în sensul că costul unor utilaje mai mici este mai mare decît costul unor utilaje mai mari. O asemenea situaţie apare la coloanele cu diametre foarte mici al căror echipament interior e mai scump decît al unor coloane similare cu diametre mai mari. Pe baza unor analize efectuate în S.U.A. în anul 1970, s-a ajuns la concluzia că între utilajele folosite în instalaţii-pilot şi cele folosite în instalaţii industriale apare o diferenţă a factorului menţionat, valoarea medie pentru primul caz fiind 0,6, iar pentru al doilea 0,7. Întrucît această concluzie a apărut iniţial

Tipul utilajului	Caracteristici constructive	Factorul de cost pentru utilaje mici	Domeniile de mărime	Factorul de cost pentru utilaje industriale
Dispozitive de amestecare	Portative	0,58	0,25—2 cP	0,78
	Ancoră	0,49	1—3 cP	
	Turbină	0,10···0,72	1—3 cP	
Autoclave	84 at	0,33	2—80 l	
	210 at	0,45	2—80 l	
	350 at	0,46	2—80 l	
Centrifuge	∅ cos 250—400 mm	1,20···0,81	—	0,97
Coloane, manta exterioară oţel inoxidabil	1,5—6 m înălţime	0,75		
Talere sită	∅ 100—450 mm	0,19···0,82		1,2
Talere cu supape sau cu clopoţei	∅ 250—600	0,63		1,5
Umplutură pentru coloane	inele Rashig ceramică	— 0,8···1,3	∅ coloană 30—250 mm	
	inele inox sau ceramice	—2,2···1,2	∅ coloană 30—250 mm	
	inele Gall din polipropilenă	1,4···0,76	∅ coloană 100—300 mm	
	inele Gall inox	1,2···1,7	∅ coloană 200—500 mm	
Uscătoare	conuri inox.	0,18···0,48		0,45
	pat fluidizat	0,43		
	conuri email.	0,17···0,32		
	rotative oţel carbon	0,18		
	rotative inox.	0,19···0,35		0,50
Cicloane		0,53		0,8
Ejectoare	cu o treaptă	0,51···0,36		0,55
Evaporatoare	evaporatorul propriu-zis	0,38···0,25		0,66
Filtre	filtru piesă	0,51···0,80		0,90
	filtru orizontal inox	0,39		0,6
Schimbătoare de căldură	fascicul în V oţel carbon	0,34···0,45	0,5···15 m²	0,58
	fascicul rigid oţel carbon	0,34···0,48	0,5···15 m²	
	fascicul în V oţel inox.	0,34···0,48	0,5···15 m²	
	fascicul rigid oţel inox.	0,48···0,57	0,5···15 m²	
Moară cu ciocan		0,68···0,37		0,56
Pompe de vid	cu inel de apă	0,70···0,20		
	cu ungere de ulei	0,57···0,40		
Vase de reacţie cu manta	4 at	0,25···0,43	20···500 l	0,50
	10 at	0,35···0,52	20···500 l	
	20 at	0,41···0,57	20···500 l	0,54
Vase de reacţie emailate	3 at	0,18···0,45	20···500 l	
	10 at	0,21···0,53	20···500 l	0,65
	20 at	0,25···0,40	20···500 l	
Rezervoare verticale		0,66	2,8 m³—50 m³	0,66

curioasă, pornindu-se de la premisa că în cazul utilajelor de dimensiuni mici o serie de elemente de cost dintre care în principal manopera nu scade proporţional cu scăderea mărimii utilajului, s-au analizat ecuaţiile de cost a 84 de tipuri de utilaje atît pentru domeniile mărimilor mici folosite în staţii-pilot, cît şi pentru domeniile uzuale ale mărimilor folosite în instalaţiile industriale. Din datele analizate a rezultat că în 38% din cazuri valoarea factorului nu se schimbă de la o grupă de mărimi la alta în timp ce în 45% din cazuri valoarea factorului scade o dată cu reducerea mărimii utilajelor, şi numai în 17% din cazuri valoarea factorului creşte o dată cu reducerea mărimii utilajelor. Pe baza altor lucrări se afirmă că în medie în 70% din cazuri factorul de cost este mai mic pentru utilajele mici în comparaţie cu cele mari şi numai în 22% este mai mare.
În tabelele ce urmează se indică factorul de cost pentru diferite tipuri de utilaje, atît pentru mărimi mici corespunzătoare dimensiunilor uzuale din instalaţiile-pilot, cît şi pentru mărimi industriale.
În tabela de mai jos se indică preţul în dolari a unor utilaje uzuale folosite în instalaţiile-pilot

1. Vas de reacţie cu manta 200 l oţel inoxidabil 2 300 $.
2. Dispozitiv de amestecare (1) 1 650 $.
3. Coloană de distilare ∅ = 150 mm H = 3 m 1 800 $.
4. Condensator cu fascicul în V 4 m² oţel inoxidabil 1 800 $.
5. Condensator cu fascicul rigid 4 m² 1 100 $.
6. Centrifugă cu cos ∅ 500 mm oţel înoxidabil 8 500 $.
7. Filtru cu plăci orizontale, 1 m² oţel inoxidabil 1 850 $.
8. Rezervor cilindric 200 l oţel inoxidabil 750 $.
9. Rezervor cilindric orizontal 3 000 l oţel inoxidabil 1 200 $.
10. Uscător biconic cu motor antioxidabil 300 l oţel inoxidabil 4 500 $.
11. Scruber 20 m³ oţel inoxidabil 2 700 $.

★

British Titan Products, în colaborare cu Woodall Duckham, au pus la punct un procedeu industrial pentru obţinerea rutilului sintetic din ilmenit, care poate fi mult mai uşor clorurat în vederea fabricării oxidului de titan. Procedeul a fost studiat într-o instalaţie-pilot, care a costat 200 000 lire sterline. Woodall-Duckham, singurul deţinător al licenţei, realizează în Anglia pentru British Titan o instalaţie industrială, a cărei capacitate nu a fost publicată.

★

În S.U.A., s-a dat în funcţiune, la Augusta, o nouă unitate industrială care aplică procedeul SE de purificare a acidului fosforic obţinut pe cale umedă, prin extracţia cu solvent, pentru obţinerea tripolifosfatului de sodiu şi a altor săruri de fosfor. Uzina lucrează de două luni la capacitatea proiectată şi produce anual circa 22 000 t P_2O_5 ca tripolifosfat de sodiu.
Procedeul aplicat a fost studiat în laborator şi pilot mai mult de cinci ani, stabilizîndu-se condiţiile optime de lucru, în special consumul de solvent, despre care se spune că este foarte mic, fără a se da însă o valoare. De asemenea nu s-a publicat care este solventul folosit.

★

În Egipt se construieşte, în cooperare cu Uniunea Sovietică, un mare complex pentru valorificarea fosforiţelor din partea superioară a Egiptului. Acesta va produce anual 120 000 t P_2O_5 ca fosfor elementar, acid fosforic şi îngrăşăminte fosfatice. Investiţiile se ridică la 80 mil. dolari. Mai mult de jumătate din producţie se va exporta în U.R.S.S. în contul împrumutului acordat.
Experţi sovietici participă şi la prospectarea şi valorificarea zăcămintelor de fosforite.

★

În Uniunea Sovietică se construieşte, cu ajutorul tehnic a două firme specializate japoneze, o mare fabrică pentru obţinerea etilenei. Aceasta va produce anual 450 000 t şi va costa 50 mil. dolari. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1972.

★

În Europa, în cursul acestui an a început construirea a patru instalaţii industriale după procedeul UOP Parex de separare a *p*-xilenului din produse aromatice C_8, totalizînd o capacitate de 200 000 t/an.
Prin acest procedeu, se obţine *p*-xilen cu un preţ de cost pe jumătate decît în cazul celorlalte metode; el constă în absorbţia continuă a acestuia pe un strat fix de adsorbant, a cărui natură este ţinută strict secretă. Randamentul obţinut numai la o singură trecere este de 95%, iar puritatea produsului este de 99,5%. *p*-Xilenul se utilizează ca materie primă la producerea fibrelor poliesterice. Cea mai mare unitate se realizează în R. F. a Germaniei, la Wesseling, şi are o capacitate anuală de 78 000 t, următoarea în Franţa, la Gonfrevelle, de 70 300 t, iar alte două mai mici în alte ţări, care nu s-au publicat.

★

Recent, societatea engleză ICI a anunţat închiderea celor trei fabrici de acid sulfuric construite la Billingham în 1929, 1935 şi 1954 folosind ca materie primă anhidritul. Acestea vor fi înlocuite de o mare instalaţie ce va produce anual 300 000 t acid sulfuric, ca materie primă utilizîndu-se sulful. Aceasta este cea mai mare fabrică din Anglia de această capacitate pe o singură linie de fabricaţie şi va începe să producă în anul 1972.

★

În Canada s-a pus la punct un nou procedeu pentru obţinerea pastei de hîrtie, folosind pentru tratarea lemnului acidul azotic împreună cu anumite adaosuri, care nu au fost specificate. Procedeul cunoscut sub numele de Nitracel este economic, competitiv cu cel clasic, care utilizează sulfitul de sodiu şi duce, în acelaşi timp, la un produs finit calitativ superior.
Se precizează că, în plus, sînt rezolvate problemele legate de poluarea aerului şi a apei. La Vanconver este în curs de realizare o instalaţie industrială.

★

Republica Democrată Germană a planificat dezvoltarea producţiei de amoniac, construind patru mari uzine, fiecare cu o capacitate zilnică de 1 360 t (450 000 t/an). Două din acestea vor fi amplasate la Leuna, iar celelalte la Piesteritz. Ca materie primă se va utiliza gazul natural adus pe conductă din U.R.S.S.
Amoniacul produs se va utiliza la obţinerea îngrăşămintelor complexe, a NH_4NO_3 şi a ureei. Astfel, la Leuna se va realiza o fabrică de uree cu o capacitate zilnică de 1 200 t (400 000 t/an) şi alte două ta Pisteritz care vor totaliza zilnic 2 111 t (700 000 t anual). În prezent, producţia de amoniac este de 450 000 t/an utilizînd ca materie primă cărbunele, şi 170 000 t pornind de la gazele de rafinărie.

★

Societatea Kaltenbach şi Gardinier, în colaborare, au pus la punct un procedeu pentru fabricarea polifosfaţilor de amoniu, utilizînd acid fosforic cu 54% P_2O_5, în locul acidului superfosforic şi amoniac gazos.
Pe baza datelor obţinute în instalaţia experimentală semiindustrială cu o capacitate de 50 t/zi, s-a întocmit proiectul unei instalaţii industriale în curs de realizare. Nu s-a publicat locul unde va fi amplasată aceasta. Produsul finit obţinut sub formă lichidă este de tipul 10—34—0 şi conţin 50% din P_2O_5 sub formă de polifosfaţi.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Stade se construieşte o fabrică ce va produce anual 7 000 t metilceluloză, comercializată sub denumirea de Methocel. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1972. Soda caustică şi clorura de metil, cele două materii prime necesare, se vor produce la sfîrşitul anului 1971 în cadrul aceleiaşi unităţi.

★

Tailanda şi Filipine construiesc împreună, la Thai, un mare complex petrochimic, care va costa 300 mil. dolari şi va fi construit cu ajutorul unor firme din Republica Federală a Germaniei, Statele Unite şi Japonia.
Aici se vor produce anual 180 000 t etilenă şi propilenă, 34 000 t etanol, 30 000 t acid acetic şi 40 000 t stiren.
Fabrica de etanol va fi dată în funcţiune în anul 1971 şi face parte din noul complex ce produce 55 000 t/an etilenă din etan, celelalte urmînd să producă în 1972 şi 1973.

★

În Israel, la Haifa, se construieşte o fabrică de metanol după procedeul ICI de presiune joasă. Ca materie primă se vor folosi produsele nafta de la rafinăria din aceeaşi localitate. Capacitatea de producţie este de 50 000 t/an, reprezentînd o unitate relativ mică faţă de cele realizate în mod curent, care ajung la 330 000 t anual.

★

Cea mai mare fabrică de metanol din lume se construieşte în S.U.A., la Clear Lake, avînd o capacitate de 600 000 t/an (2 000 t/zi), după procedeul ICI de presiune joasă. Secţia de reformare este imensă, comparabilă cu cea a unei unităţi de amoniac de 3 000 t/zi. Pentru sinteză sînt necesare trei sau chiar patru sobe. Ca materie primă se foloseşte gazul natural, care, avînd un raport hidrogen/carbon mai mare decît cel necesar formării metanolului, face obligatorie trecerea gazelor după reformare pe un sistem de reţinere a hidrogenului.

★

În Japonia, la Sakai — Osaka, se construieşte una dintre cele mai mari fabrici pentru obţinerea metanolului. Aceasta va produce 1 000 t zilnic, după procedeul ICI de presiune joasă, pentru care Societatea Kellogg — constructorul principal — deţine licenţa din anul 1968. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1971.
Fabrica foloseşte butanul, fiind astfel prima uzină de acest fel care se bazează pe această materie primă.

★

La Zaluki, în R. S. Cehoslovacia, a început construcţia unei fabrici care va produce 600 t/zi uree. Aceasta se realizează cu ajutorul tehnic al unor firme specializate din Republica Federală a Germaniei.
Instalaţia este prevăzută a produce în toamna anului 1971.

★

În Suedia, la Stenungsund, se montează o fabrică pentru obţinerea polietilenei de densitate mare, care va aplica procedeul Union Carbide.
Aceasta va avea o capacitate de producţie de 15 000 t/an şi va fi dată în funcţiune la începutul anului 1971.

★

Societatea Krebs livrează Republicii Populare Bulgaria instalaţii complete pentru o secţie de calcinare a bicarbonatului de sodiu. Aceasta constă în prima etapă din cinci calcinatoare rotative de tip Louisville, cu o capacitate totală de 600 t/zi. Valoarea contractului este de 5 mil. dolari.

★

Capacitatea de producţie a fabricii de polistiren de la Pernis — Olanda va creşte de la 45 000 la 70 000 t/an. De asemenea, într-un stadiu avansat se află şi lucrările privind extinderea secţiei de cauciuc stiren-butadienă, care pînă la sfîrşitul acestui an va produce 125 000 t/an.

★

În S.U.A., la Memphis, s-a organizat prima conferinţă privind distribuirea şi comercializarea îngrăşămintelor. Comunicările prezentate au scos în evidenţă scăderea beneficiilor realizate de această industrie. În consecinţă, este necesară îmbunătăţirea condiţiilor de funcţionare, în mod special o atenţie deosebită trebuie dată condiţiilor de distribuire a îngrăşămintelor şi economiilor realizabile printr-o perfecţionare a tehnicii de producţie.
Specialiştii trebuie să introducă toate modificările tehnologice susceptibile să reducă preţul de cost. Fabricanţii de îngrăşăminte trebuie să examineze şi să cunoască consecinţele apariţiei a noi uzine de îngrăşăminte, a noi procedee şi sortimente.

★

Datorită construirii, începînd din anul 1960, a uzinelor mari de amoniac sau de îngrăşăminte complexe, s-au creeat supracapacităţi de producţie, beneficiul reducîndu-se corespunzător. O parte din uzinele mici, nerentabile, au fost închise. Astfel, din 45 de fabrici care în 1968 produceau îngrăşăminte complexe, în anul 1970 funcţionează numai 38—39, iar din 105 uzine de amoniac, numai 85—90 produc.
Apariţia unor noi tipuri de îngrăşăminte ca, de exemplu, polifosfaţii de amoniu cu sau fără uree 12—58—0, 28—28—0 şi 96—18—0, are, de asemenea, urmări economice favorabile. Fiind foarte concentrate, aceste sorturi pot fi trimise direct la centrele de preparare a amestecurilor, realizîndu-se economii apreciabile.
De asemenea se apreciază că, pe această linie, îngrăşămintele complexe în suspensie se vor dezvolta în anii următori, datorită în mare măsură posibilităţii introducerii concomitente şi a microelementelor, a căror lipsă se resimte din ce în ce mai mult.

★

În R. S. Cehoslovacia, la Bratislava, se construieşte o fabrică ce va produce anual 50 000 t cumen după procedeul C. J. B. Proiectarea, ingineria şi asistenţa tehnică au costat 500 000 lire. Pînă în anul 1971 trebuie livrat întregul echipament de import.
Procedeul constă, în principal, în alchilarea benzenului cu propilena, folosind drept catalizator acidul fosforic.

★

În Republica Federală a Germaniei se construieşte, la Brunsbüttel, pe malul Elbei, un mare complex petrochimic. Investiţiile vor fi de 1 500 mil. mărci, şi vor dura 5—6 ani.
Producţia acestuia va depăşi pe cea a complexului de la Leaverkusen.

★

În Republica Populară Polonă s-a pus la punct, într-o instalaţie-pilot construită la Debiensko, un proces privind desalinarea apei. Metoda folosită se bazează pe reacţie termochimică, pusă la punct de Institutul central al minelor în colaborare cu Trustul cărbunelui de la Rybnik. Pe baza datelor stabilite în pilot, s-a proiectat o instalaţie industrială în curs de construcţie, cu o capacitate iniţială de 500 000 t/an apă potabilă, urmînd să ajungă în final, la 3,3 mil. t. Ca produse secundare se vor obţine clorură de sodiu, clorură de magneziu şi gips.
Noul procedeu a apărut ca o rezolvare a problemei desalinării apelor de mină, care devenise urgentă. Rîul Odra, care primeşte apa a şase mine, conţine 20—110 kg sare pe metru cub, mai mult decît apa de mare.
Organizaţia Mondială a Sănătăţii a semnat un contract privind obţinerea documentaţiei noului proces.

◇ ◇ ◇

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Cinetica obţinerii aluminiului prin procedeul cu subclorura de aluminiu. Procedeul de producere a aluminiului din subclorura de aluminiu reprezintă o tehnologie de perspectivă deosebit de promiţătoare în metalurgia aluminiului. Pe baza datelor experimentale s-au calculat constantele vitezelor de reacţie pentru echilibrul $3AlCl \rightleftarrows AlCl_3 + 2Al$, la temperaturi de 1 473 — 1 623°K. Începînd de la temperatura de 1573°C, procesul are un caracter de difuziune. S-a calculat energia aparentă de activare a reacţiei arătate.

Galkov, A. S. şi Firsanova, L. A., Izv. Vîssih Ucebnîh Zavedenii, Ţvetnaia Metallurghia, nr. 2, 1970, p. 87—89.

Noile realizări ale catalizei prin schimbători de ioni. În ultimii ani s-a acumulat un material experimental bogat privind utilizările schimbătorilor de ioni drept catalizatori în reacţiile organice, s-a perfecţionat tehnica utilizării lor şi au fost experimentate tipuri noi de ioniţi. În acelaşi timp s-au făcut unele generalizări teoretice importante.
Se tratează problemele teoretice ale catalizei pe schimbători de ioni şi utilizarea acestora în reacţia de hidroliză (acetat de etil pe KY-1, acetat de metil, lactat de metil pe duolit C-25, acetat de alil pe amberlit IR-120, esterii acizilor dicarboxilici pe KY-2 etc.), hidratare (amilene terţiare pe KY-1 şi KY-2, 2-metilpentenă-(1) pe KY-1, 2-dioxi-5-metil-norbornenă pe Dowex-50, acetilenă pe KY-2 etc.), deshidratare (pentanol-(1) pe KY-2, ciclohexanol pe KY-2, metilciclohexilcarbinol pe KY-2, dimetilviniletinilcarbinol pe KY-1 etc.), esterificare (acid acetic cu alcooli butilici şi amilici pe KY-2, acid metacrilic cu alcooli alifatici $C_5 - C_{10}$ pe KY-2 etc), alchilare (*p*-xilen cu propenă, *o*-xilen cu izobutenă, fenol cu propenă, izobutenă, amilenă, *p*-crezol cu izobutenă, ciclohexanonă, stiren pe KY-2 etc.), polimerizare şi izomerizare (di- şi trimerizarea olefinelor şi a acetaldehidei pe KY-2, polimerizarea vinilbenzenului, eterului izobutilvinilic, izomerizarea olefinelor, alcoolilor nesaturaţi, esterilor fenolici, ciclohexanonoximei, fenilhidrazonelor etc.), condensări (cianetilări, condensări aldolice, aldehide cu alcooli, fenol cu acetonă etc.
Articolul are 254 referinţe bibliografice.

Polianskii, N. G., Usp. Him. 39, nr. 3, mart. 1970, p. 504—530.

Cercetări asupra semiconductibilităţii şi activităţii catalitice a sistemului Pt/Al_2O_3. 21. Factorii de acţiune electronici asupra activităţii catalitice a Pt/Al_2O_3. Pentru determinarea experimentală a factorilor electronici în comportarea catalitică a Pt/Al_2O_3 se foloseşte metoda dotării suportului cu atomi de Li, Be, W.
Ca reacţie de test este utilizată dehidrogenarea ciclohexanului. Este descrisă metoda de preparare a suportului Al_2O_3 pur şi dotat (amestec de forme α şi γ), a adsorbţiei soluţiei de hexacloroplatinat, a reducerii catalizatorului care, în forma finală, are 0,5% gr. Pt.
Din comportarea catalizatorului la 290°C, în curent de hidrogen, corelate cu măsurători, privind caracterul de semiconductor, se trag concluzii asupra influenţei factorilor electronici. Se arată că nivelul Fermi al platinei, conţinutul în electroni sau în defecte electronice al suportului, precum şi structura zonelor de contact metal-suport semiconductor au influenţă asupra activităţii catalitice. Diferenţe de comportare apar la dotare *n*; la concentraţii de peste 0,30% atomi străini, factorii electronici sînt supracompensaţi prin efecte secundare.

Pfeil, W., Z. Phys. chem., **243**, nr. 1/2, 1970, p. 52—60.

Reducerea polarografică a unor ioni de metale în soluţii neapoase. După prezentarea unor noţiuni generale referitoare la solvenţii neapoşi, se tratează probleme despre polarografia în soluţii neapoase (solventul, sarea dizolvată, electrodul de referinţă etc.). Se arată că poziţia potenţialului de semiundă pentru un anumit sistem redox în diferiţi solvenţi este determinat în primul rînd de entalpia de solvatare liberă a complexului solvat. Pe baza relaţiei între potenţialul de semiundă şi donicitatea solventului se poate evalua potenţialul de semiundă a unui sistem redox într-un solvent cu donicitate cunoscută.

Gutmann, V., Allg. Prak. Chem., **21**, nr. 4, apr. 1970, p. 116—122

Procesele moleculare şi cu radicali liberi la piroliza etilbenzenului. Studiindu-se piroliza etilbenzenului la 910—1089°K şi 20—36 mm Hg într-un sistem de curgere cu purtător toluen s-a stabilit că procesul decurge prin trei reacţii:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2 + CH_3 \quad (I)$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5 + C_2H_4 \quad (II)$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5C_2H_3 + H_2 \quad (12)$$

Sînt calculate şi discutate valorile constantelor de viteză. S-a constatat că log k_1 este în concordanţă cu studii anterioare efectuate cu purtător anilina şi cu calcule termochimice. Reacţia (11) este dependentă de suprafaţa reactorului şi duce la rezultate destul de variate. Valorile lui k_1 şi k_{12} nu sînt influenţate de natura suprafeţei şi de modificări ale raportului suprafaţă/volum. Constantele de viteză pentru reacţia (12) sînt uneori variate, dar dau, în general, aproximativ aceeaşi ecuaţie pentru log k_{12}.

Clark, W. D. şi Price, S. J., Can. J. Chem., **48**, nr. 7, apr. 1970, p. 1 059—1 064.

Folosirea complecşilor unor metale de tranziţie drept catalizatori de hidrogenare selectivi. Este discutată pe larg natura selectivă a reacţiilor de hidrogenare folosind drept catalizatori complecşi ai unor metale de tranziţie, ca, de exemplu: complecşi de fosfine ale metalelor din grupa a VIII-a, sistemul pentacianocobaltat (II), carbonili de metale din grupa a VIII-a, complecşi de arane ale grupelor IV — VI şi catalizatori Ziegler, prezentîndu-se aplicaţii de hidrogenare selectivă la diferite sinteze organice, produşi naturali etc.
De asemenea, sînt analizaţi factorii care influenţează mersul selectiv al reacţiei. Pentru fiecare sistem catalitic, sînt date consideraţii asupra mecanismului.
O vastă tabelă documentară şi o bogată bibliografie adusă la zi (122 referinţe bibliografice) completează textul.

Lyons, J. E., Rennick, L. E. şi Burmeister, J. L., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 1, mart. 1970, p. 2—20.

Cercetarea proprietăţilor catalitice ale aluminosilicaţilor naturali şi activaţi în reacţia de deshidratare a 1, 4-butandiolului. Tetrahidrofuranul, produsul de deshidratare a 1,4-butandiolului, prezintă un interes deosebit constituind o materie primă pentru obţinerea unor poliamide a butadienei şi a unor insecticide.
S-a studiat reacţia de deshidratare a 1,4-butandiolului pe aluminosilicaţi naturali şi activaţi. Activarea s-a făcut cu soluţii de acid clorhidric 5 şi 15%. Reacţiile au fost conduse la 200—400°C, la viteze volumare de 0,3—0,75 h^{-1}. Cele mai bune rezultate s-au obţinut pe o argilă activată cu soluţie de HCl 15%. Astfel, s-a găsit că pentru acest catalizator, la 280°C şi viteza volumară de 0,3 h^{-1}, randamentul în tetrahidrofuran este de 98% din cel teoretic (în cazul altor aluminosilicaţi activaţi, în aceleaşi condiţii se obţine doar cel mult 64%, iar în cazul argilei activate cu HCl 5%, în condiţii similare de lucru, 89,1%). În cazul aluminosilicaţilor neactivaţi, randamentele au fost mai mici, nedepăşind în nici un caz 71,3% (la 350°C).
Creşterea temperaturii peste 300°C are o influenţă negativă asupra randamentului în tetrahidrofuran — formîndu-se o serie de produşi gazoşi (butadienă, metan, CO, H_2).
Creşterea vitezei volumare de la 0,3 la 0,75 h^{-1} duce la scăderea randamentului în tetrahidrofuran de la 98% la 90%.

Areşidze, H. I., Tavartkiladze, E. K. şi Civadze, G. O., J. Prikl. Him., **43**, nr. 3, mart. 1970 p. 601—605.

Despre rolul ciclohexanului în procesul de dehidrociclizare a *n*-hexanului pe catalizator de crom. S-a studiat aromatizarea amestecului *n*-hexan-ciclohexan—C^{14} la 530°C pe un catalizator de aluminiu-crom-potasiu, într-o instalaţie catalitică cu impulsuri (gaz purtător He 90—95 ml/min).
Din analizele produşilor de reacţie, exprimate sub formă de—cromatograme s-a dedus mărimea α-radioactivitate specifică, ca raport al suprafeţei vîrfului radioactivităţii la cel al cantităţii pentru fiecare component în parte.

Neexistînd o micşorare a radioactivităţii specifice a ciclohexanului în catalizat, faţă de mărimea α a ciclohexanului în amestecul iniţial, se admite că în condiţiile de lucru date nu se formează ciclohexan din *n*-hexan; ca atare ciclohexanul nu poate fi intermediar la dehidrociclizarea hexanului.
S-a constatat, de asemenea, că în condiţiile folosite, benzenul se formează mai repede din ciclohexan decît din hexan.

Isaguliant, G. V., Rozengart, M. I., Derbenţev, I. I., Dubinskii, I. G. şi Kazanskii, B. A., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser, Him. **191**, nr. 3, mart. 1970, p. 600–602.

INGINERIE CHIMICĂ

Studiul interdependenţei factorilor nemăsurabili din decursul proceselor chimice prin metoda statistică. În materialele statistice, ce descriu diferite procese chimice, intervin adeseori diferiţi factori care indică caracteristici calitative, nemăsurabile: coloraţia, apariţia de precipitate, aspectul precipitatelor etc. Se propune o metodă, bazată pe statistică matematică, pentru stabilirea unei corelaţii care exprimă interdependenţa dintre factorii nemăsurabili şi care poate servi pentru o cunoaştere mai precisă sau o îmbunătăţire a procesului tehnologic. Metoda poate fi utilizată în cazurile cînd determinarea raportului de corelaţie sau a indicelui de corelaţie este imposibilă.

Olubek, M., Chemik, **23**, nr. 2, febr. 1970, p. 55–57.

COROZIUNE

Duritatea ridicată a unor noi straturi de ceară anticorosive pe oţeluri nealiate. Sînt descrise condiţiile de formare şi determinarea leucofosfitului (K, H)Fe_4 [$(OH)_4$ $(PO_4)_3$] . 6–7H_2O, un produs cristalin care poate forma straturi care cresc epitactic. După prezentarea unor teste de coroziune şi a relaţiilor epitactice dintre leucofosfatit şi suportul de fier, se discută aplicaţiile leucofosfatării şi se dau rezultatele măsurării durităţii pe suprafeţe de oţel tratate şi netratate.

Radezewski, O. E., Schicht, R. F. şi Niemeyer, G. Farbe Lack, **76**, nr. 5, mai 1970, p. 447–453.

CHIMIE ANORGANICĂ

Compuşii complecşi ai cobaltului trivalent cu metilglioxima. Au fost sintetizaţi o serie de noi complecşi ai cobaltului trivalent cu dimetilglioxima, avînd formula generală $CoX_2(MH)_{2n}$, în care X = NO_2; SCN; CN; SO_3. Formarea anionilor cu structura arătată s-a demonstrat pe calea sintezei sărurilor corespunzătoare, avînd cationi simpli şi complecşi. Se dau condiţiile de sinteză a sărurilor respective, ale căror spectre de absorbţie s-au comparat apoi cu spectrele complecşilor cunoscuţi ai cobaltului trivalent cu dimetilglioxima. Studiul efectuat a demonstrat că în structura noilor complecşi, grupele acide sînt situate în poziţia *trans*, iar structura spaţială a complecşilor este aceeaşi cu cea a complecşilor cunoscuţi ai cobaltului cu dimetilglioxima.

Sîrţova, G. P. şi Nguen Zui Liong, J. Neorg. Him. **15**, nr. 4, apr. 1970, p. 1 027–1 032.

Influenţa compoziţiei ionice a anioniţilor asupra adsorbţiei cationilor. Schimbătorii de ioni de tip anionit, sintetizaţi pe bază de polietilenpoliamine, servesc pentru adsorbţia din soluţii neutre şi slab acide a cationilor unor metale de tranziţie. Posibilităţile de reţinere ale metalelor de către schimbătorii arătaţi se datoresc faptului că grupele generatoare de ioni ale anioniţilor formează compuşi de coordinaţie cu cationii care au nivelul *d* incomplet în stratul electronic exterior. S-a stabilit că, prin creşterea în structura anioniţilor a numărului de grupe anionice în formă hidratată, se realizează o creştere a capacităţii de adsorbţie a acestora. În acelaşi timp, compoziţia, structura şi stabilitatea complecşilor rămîn neschimbate.

Kopîlova, V. D., Saldadze, K. M. şi Asambadze, G. D., J. Neorg. Him., **15**, nr. 4, apr 1970, p. 1 074–1 079.

Aplicarea metodei emanaţiei la studiul proceselor termice la obţinerea pigmenţilor de oxid de fier (III). Au fost studiate proprietăţile optice ale oxidului de fier (III), în funcţie de metoda de obţinere, adică de sarea iniţială şi temperatură de lucru, dovedindu-se o corelaţie între culoarea oxidului şi geneza lui chimică şi termică.
Pentru urmărirea descompunerii termice a fost aplicată metoda emanaţiei (care se bazează pe măsurarea unor gaze inerte radioactive eliberate din substanţele cercetate), împreună cu analiza termodiferenţială şi dilatometria.
Pe baza măsurărilor efectuate s-a tras concluzia că metoda emanaţiei poate da o imagine concludentă a transformărilor de faze, care se produc la calcinarea materiilor prime pînă la pigmenţi. Curbele izoterme de emanaţie oferă o caracteristică dinamică a transformărilor calitative ale suprafeţei specifice, adică creşterea particulelor în timpul calcinării.

Balek, V. şi Figar, J., Farbe Lack, **76**, nr. 5, mai 1970, p. 453–460.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Utilizarea sistemelor de lucru în regim spumant pentru producţia acidului sulfuric. Necesitatea construirii unor utilaje cu o productivitate maximă şi cu un regim de lucru cît mai intensiv a dus la cercetarea — iniţial la scara de laborator şi ulterior la scară industrială — a procesului de absorbţie a SO_3 în regim spumant în vederea obţinerii acidului sulfuric. Se prezintă schema unui turn de absorbţie în regim spumant, cu o secţiune de 1,093 m² o productivitate de 50 t oleum/24 h şi caracteristicile regimului tehnologic de efectuare a procesului. Gabaritul redus al utilajelor în regim spumant şi economicitatea acestora permit introducerea în industrie a tehnologiei elaborate.

Zurakowski, S., Lewandowski, M., Dobrowolski, R., Augustyn, A. şi Blonşki, Z., Przem. Chem., **49**, nr. 3, mart. 1970, p. 139–143.

Încercări de clorurare a wolframitelor. Wolframite de diferite proveniente, cu conţinut variabil în hübnerit ($MnWO_4$), ferberit ($FeWO_4$), scheelit ($CaWO_4$) şi oxid feric sînt supuse clorurării. Aceasta începe la circa 400°C. Fierul care sublimă continuu ca $FeCl_3$, este îndepărtat cantitativ la 650°C. Wolframul începe să sublime la 450°C; condensatul conţine WO_2Cl_2, precum şi $WOCl_4$, care hidrolizează rapid în aerul umed la WO_2Cl_2. Separarea este cantitativă la 650°C, temperatura coborînd cu circa 100°C la scăderea raportului hübnerit/ferberit. La temperaturi mai joase, în reziduu, pe lîngă wolframit şi cărbune, mai este prezent mangan. Se discută influenţa curbei granulometrice, a suprafeţei, provenienţei, densităţii reale şi aparente asupra desfăşurării procesului. Temperaturi mai ridicate ale reacţiei, datorite unui conţinut mai ridicat în hübnerit sau scheelit, duc la reducerea vitezei de sublimare a oxiclorurii de wolfram prin sinterizarea reziduului.

Möbius, R., Chem. Techn., **22**, nr. 3 mart., 1970, p. 161–163.

Caracteristicile produselor de carbonatare ale soluţiilor de aluminaţi alcalini cu conţinut ridicat de silice. În urma aplicării procedeului complex de valorificare a Al_2O_3 din nefeline şi argile prin procedeul de sinterizare cu var şi sodă, într-una din fazele procesului se obţin soluţii de aluminaţi, care conţin 80–100 g/l SiO_2, 80–100 g/l alcalii şi 7–10 g/l Al_2O_3. În urma carbonatării acestor soluţii cu gaze care conţin 17–40% CO_2, se obţine un precipitat omogen, constituit din sodă, silice şi cantităţi mici de alumină. Deoarece produsul rezultat constituie o materie primă valoroasă pentru industria sticlei, s-a efectuat un studiu termogravimetric şi spectroscopic al acestui precipitat, stabilindu-se efectele termice care apar la diferite temperaturi şi structura constituenţilor. La temperatura de precipitare, SiO_2 se găseşte în stare hidratată, sub formă de silicagel, iar Al_2O_3 — ca boehmit.

Kiselev, I. M., J. Neorg. Him., **15**, nr. 4, apr. 1970, p. 1 051–1 054.

Catalizatori pentru producţia amoniacului. Caracteristicile fundamentale ale catalizatorilor cum sînt: selectivitatea, activitatea catalitică, durata funcţionării forma particulelor ş.a. condiţionează în mod hotărîtor productivitatea şi eficienţa economică în industria amoniacului. Se prezintă o amplă analiză tehnologică şi economică privitor la catalizatorii moderni pentru sinteza amoniacului şi tendinţele actuale în producţia acestora. Se propune, de asemenea, o schemă de cercetare pentru stabilirea eficienţei unor tipuri noi de catalizatori.

Andrew, S. P. S. şi Wyrwas, W., Chemik, **23**, nr. 2, febr. 1970, p. 39–45.

Experienţa punerii în funcţiune a unităţilor de amoniac de mare capacitate. În articol sînt centralizate observaţiile acumulate în urma punerii în funcţiune şi a

dării în exploatare industrială a 67 de unităţi de mare capacitate (peste 500 t NH_3/zi) pentru sinteza amoniacului, precum şi unele recomandări efectuate de „Chemoprojekt" — Praga în acest domeniu. Se prezintă o serie de date privitor la analiza statistică a defecţiunilor din marile uzine de amoniac, înregistrate pe secţii productive şi pe baza ansamblului constatărilor (pozitive şi negative) se trag concluziile necesare pentru atingerea parametrilor optimi în exploatare.

V ě k, V., Technika Chemii, nr. 39, 1970, p. 26—30.

Extracţie prin separare de faze cu un amestec de solvenţi ionici. Recuperarea clorurii de magneziu din concentrate de apă de mare. A fost studiată recuperarea clorurii de magneziu din concentrate de apă de mare cu ajutorul unor sisteme de amestccuri de solvenţi ionici. Drept fază apoasă s-au ales concentrate de apă de mare (de 3 ori şi de 10 ori), precum şi de clorură de magneziu (de 40 ori), iar drept agent de extracţie, naftenaţi cuaternari de amoniu şi primari de amoniu. Extracţia clorurii de magneziu (din faza apoasă) de către un sistem de amestec ionic (faza organică) se produce reversibil conform ecuaţiei:

$$2RNH_3^+ R'COO^- + Mg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2RNH_3^+Cl^- + Mg^{2+}(R'COO)_2$$

Urmează o stripare cu apă, cînd rezultă o saramură de clorură de magneziu.
Cercetările efectuate au arătat că cele mai bune rezultate se obţin cu concentrat de 10 ori mai mare decît a apei de mare şi cu naftenat de alchilamoniu primar. Cu o extracţie în trei etape şi o stripare în cinci etape rezultă un produs care conţine circa 14% $MgCl_2$ (reprezentînd o recuperare de 90% $MgCl_2$). Se discută, de asemenea, comparativ, cheltuielile legate de pierderile în agent de extracţie.

Grinstead, R. R. şi Davis, J. C. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 9, nr. 1, mart. 1970, p. 66—72.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Mărirea stabilităţii termice a îngrăşămintelor chimice complexe. În legătură cu un incendiu care a izbucnit într-un depozit de îngrăşăminte complexe de tip NPK din Cehoslovacia, degradînd calitatea materialelor depozitate, s-a cercetat influenţa unor adaosuri asupra creşterii stabilităţii termice a îngrăşămintelor complexe. S-a stabilit că descompunerea la cald a acestora are loc în urma formării, drept produs intermediar, a acidului azotic. Introducerea în structura îngrăşămintelor de tip NPK a unor mici calităţi de uree (1—5%) duce la o creştere foarte accentuată a stabilităţii termice în domeniul temperaturilor cercetate (pînă la 230°C).

Lakota, V. şi Bartos, J., Chem. Průmysl, 20/45, nr. 4, apr. 1970, p. 183—184.

Producţia de tomasină. În decursul procesului de convertizare a fontei fosforoase se obţine ca subprodus o zgură fosforoasă — tomasina al cărei conţinut de P_2O_5 este, de obicei, 10—15%. Deoarece tomasina conţine cantităţi importante de P_2O_5 solubil în apă (70—75% P_2O_5 solubil), în prezent creşte producţia mondială de tomasină utilizată ca îngrăşământ. Se prezintă compoziţia chimică şi structura fizică a tomasinei, se indică normele din diferite ţări pentru tomasină utilizată ca îngrăşământ şi se dau date privind producţia mondială a acesteia.

Tendaj, B., Przem. Chem., 49, nr. 3, mart. 1970, p. 133—136.

Obţinerea fluofosfaţilor prin neutralizarea acidului fluofosforic în medii neapoase. A fost elaborat un nou procedeu de obţinere a fluofosfaţilor alcalini şi de amoniu, bazat pe neutralizarea acidului fluofosforic cu hidroxizi alcalini sau amoniac în mediu de alcool metilic sau etilic absolut. Procedeul experimentat asigură atingerea unor randamente mai ridicate decît a celor obţinute pînă în prezent, deoarece înlătură dezavantajele provocate prin hidroliza acidului fluofosforic. Fluofosfaţii obţinuţi prin neutralizare, cristalizează în mediul neapos în decurs de cîteva ore, se separă şi se redizolvă în cantităţi foarte mici de apă rece şi alcool şi apoi se recristalizează la circa —5°C.

Marecek, V. şi Brezina, B., Chem. Průmysl, 20(45), nr. 2, 2 febr. 1970, p. 49—51.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Influenţa temperaturii de reducere şi a umidităţii hidrogenului asupra dimensiunilor particulelor de WO_2. În condiţiile trecerii oxidului de wolfram WO_2 albastru în WO_2 brun, creşterea temperaturii procesului de reducere cu hidrogen în limitele 610—670°C favorizează viteza procesului şi creşterea cristalelor de WO_2. În aceste condiţii, creşterea umidităţii duce la încetinirea vitezei de formare a centrilor de cristalizare a WO_2 brun. Creşterea dimensiunilor granulelor de WO_2, care are loc o dată cu creşterea temperaturii de reducere, reprezintă efectul însumat al proceselor de creştere a granulelor şi de frînare a formării de noi centre de cristalizare, datorită măririi gradului de umiditate al hidrogenului.

Turghenev, I. S. şi Pavlov, I. A., Izv. Vissih Ucebnih Zavedenii, Ţvetnaia Metallurghia, 13, nr. 2, 1970, p. 102—106.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Purificarea cuprului prin recristalizare zonară. Cuprul electrolitic conţine impurităţi de Zn, Sn, Pb, Ni, Fe, As, Sb, Bi etc., gaze (O, H) în cantităţi de ordinul 1.10^{-3}—1.10^{-4}%, iar cuprul obţinut prin distilare în vid şi retopire — în general aceleaşi impurităţi, în concentraţii, cu un ordin de mărime, mai mic. Pe baza analizării diagramelor de echilibru, care caracterizează reacţiile cuprului cu impurităţile prezente în metal, s-a întocmit o clasificare a acestor impurităţi din punctul de vedere al ordinii de purificare de acestea prin recristalizare zonară. S-au stabilit experimental condiţiile care asigură obţinerea unei eficienţe maxime a purificării prin recristalizare zonară şi valorile coeficienţilor de repartiţie a impurităţilor.

Vigdarovici, V. N., Marîcev, V. V. şi Şirokobokova, T.G. Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 2, mart.-april. 1970, p. 129—134.

Supraconductibilitatea monocristalelor de azotură de zirconiu. Cristalele cubice de monoazotură de zirconiu prezintă fenomenul de supraconductibilitate la o temperatură de tranziţie $T_K = 8,9—10,7°K$. Azotura de zirconiu, cu formula $ZrN_{0,95}$, obţinută din faza gazoasă de compoziţia $N_2 + ZrCl_4 + H_2$, în condiţiile unui curent de gaze cu viteză redusă, se prezintă sub formă de cristale aciculare care devin supraconductibile la temperatura de 9,6°K. A fost determinată variaţia valorilor supraconductibilităţii ZrN în funcţie de intensitatea cîmpurilor magnetice în care s-au amplasat monocristalele.

Neşpor, V. S., Norikov, V. I. şi Sokolov, V. V., Neorgan. Materiali, 6, nr. 3, mart. 1970, p. 425—429.

CHIMIE ORGANICĂ

Percarbonaţi conţinînd grupe peralchilice. Se descrie sinteza unor peroxidicarbonaţi, în compoziţia cărora intră grupe peralchilice (alchilii fiind *terţ*-butil, izopropil, cumil). Peroxidicarbonaţii se obţin prin reacţia cloroformiaţilor cu peroxid de sodiu sau perbenzoat de bariu, cu randamente de 75—80%; la rîndul lor cloroformiaţii se prepară prin fosgenarea β-oxiperoxizilor.
Se dau proprietăţile cloroformiaţilor de 2-*terţ*-butil-peroxietil şi peroxi-izopropil şi ale cloroformiatului de 2-cumil-peroxietil. De la aceştia se prepară peroxidicarbonaţii de ββ′-di-*terţ*-butil-peroxietil, ββ′-di-*terţ*-butil-peroxi-izopropil, ββ′-dicumil-peroxietil şi perbenzoatul de β-*terţ*-butil-peroxietil. A fost studiat mecanismul descompunerii termice la 50°C în benzen, 60°C în cumen şi 45°C în izopropanol, descompunere în care se păstrează grupările peralchil.

Trofimov, N. N., Beşenova, E. P. şi Etlis, V. S., J. Org. Him., 6, nr. 3, mart. 1970, p. 462—465.

Reacţia amidelor cu fenolul. Pe baza unor măsurări fizico-chimice (izoterme de topire, densitate, viscozitate şi tensiune superficială) ale sistemelor fenol-amide (uree, acetamidă, dimetilacetamidă, dimetilformamidă) se trag concluzii asupra formării de complecşi în fază lichidă. Se arată că formarea complecşilor ureei, acetamidei şi dimetilacetamidei cu cîte două molecule de fenol are loc doar la cristalizare. Moleculele amidelor şi fenolului, în fază lichidă sau în soluţii concentrate în dizolvanţi nepolari, se găsesc asociate.

În cazul dimetilacetamidei, acesta distruge asociaţiile polimerice ale fenolului la concentraţii de peste 50%, cu formare de complecşi 1:1.

Cesnokov, V. F. şi Bohovkin, I. M., J. Obsc. Him., **40**, nr. 3, mart. 1970, p. 528–534.

Legătura de hidrogen intramoleculară şi reactivitatea compuşilor organici. Sînt sistematizate şi generalizate o serie de noi date privind influenţa legăturilor intramoleculare de hidrogen asupra reactivităţii substanţelor organice. Astfel se tratează influenţa legăturilor de hidrogen intramoleculare asupra acidităţii (pK) grupărilor hidroxilice, reacţiilor de alchilare a compuşilor oxidrilici (oxiantrachinone, oxiflavone, oxixantaţi etc.), tăria acizilor carboxilici (benzoic, *m*-, *p*- şi *o*-benzoic, 2,6-dihidrooxibenzoic, *p*- şi *o*-metoxibenzoic, pirolici substituiţi etc), reacţiilor de esterificare şi de hidroliză a esterilor, decarboxilare, reducere a grupării carbonilice şi nitro, de substituire, asupra bazicităţii, reacţiilor *o*-oxialdehidelor. Se prezintă, în continuare, influenţa legăturii intramoleculare asupra unor reacţii specifice, reacţii chimice de inhibare prin intermediul acestor legături, precum şi rolul lor în stabilizarea moleculelor organice.
Articolul are 200 de referinţe bibliografice

Sadekov, J. D., Minkin, V. I. şi Luţkii, A. E., Usp. Him., **39**, nr. 3, mart. 1970, p. 380–411.

Cercetarea mecanismului transformării 1,3-diolilor în prezenţa catalizatorilor acizi. 2. Transformarea 2-metil-2,4-pentandiolului şi mecanismul formării produşilor de descompunere. Deshidratarea totală a 2,4-pentandiolilor are loc în trepte şi este stereospecifică, formîndu-se *trans*-1,3-pentadienă (75–100%). Formarea *trans*-piperilenei poate avea loc prin intermediul alcoolului nesaturat sau al 2,4-dimetil-β-oxidului. Într-o mare măsură au loc scindări, pe catalizatori fosfatici formîndu-se acetonă şi izopropanol, iar pe alumină şi acetaldehidă. Produşii carbonilici se pot forma prin izomerizarea produşilor de deshidratare ai β-oxidului sau alcoolului nesaturat sau prin dezaldolizarea cetolului intermediar. În prezenţa fosfatului tricalcic descompunerea la produşi carbonilici este controlată de reacţia de transfer de hidrogen, de la gruparea alcoolică a diolului la gruparea carbonilică a cetonei, avînd ca rezultat formarea de cetol, care suferă în continuare dezaldolizare. Transferul hidrogenului şi dezaldolizarea au loc la 100–150°C, temperatură la care deshidratarea diolului nu se produce. În prezenţa aluminei, gradul de descompunere a diolului este mai mic ca în cazul fosfatului tricalcic. Scindarea prin intermediul cetolului este inhibată de apa care se separă. Se prezintă o schemă generală a trasformărilor 1,3-diolilor pe catalizatori acizi, incluzînd reacţii de deshidratare, izomerizare, scindare şi transfer de hidrogen.

Şarf, V. Z., Freidlin, L. H. şi Nazarian, A. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 3 mart. 1970, p. 597–602.

Dubla cicloadiţie a disulfenelor şi reacţiile acestora. Au fost studiate reacţiile între clorura de metan-disulfonil cu dietilacetalcetenă, 1-morfolinociclohexenă şi 1-piperidino propenă în prezenţa de trietilamină. Produsele obţinute sînt: un cicloaduct dublu (spiro-bitietan tetroxid) şi doi compuşi de substituţie.
Pe baza reacţiilor, se consideră că trietilamina dehidroclorurează clorura de metandisulfonil şi produce o disulfenă.
Se discută mecanismele posibile ale reacţiilor.

Hirai, K. şi Tokura, N., Bul. Chem. Soc. Japan, **43**, nr. 2, febr. 1970, p. 488–491.

Sulfonilarea aromatică. II. Specii care atacă în condiţii variate. Pentru lămurirea mecanismului sulfonilării a fost studiată sulfonilarea toluenului şi anisolului cu perclorat de tosil şi clorură de *p*-toluensulfonil, folosind $AlCl_3$, $SbCl_5$ şi $TiCl_4$ drept catalizator şi clorură de metilen, nitrometan şi nitrobenzen drept solvent.
În cazul toluenului, orientarea *p*-toluensulfonării catalizată de un acid Lewis este, în clorură de metilen 8,6–13,4% izomer orto şi 86,6–91,4% izomer para, iar în nitrometan şi nitrobenzen, 42,0–45,7% izomer orto şi 52,2–58% izomer para; sulfonilarea cu $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^+ ClO_4^-$ în nitroderivaţi duce la 44,8–46,3% izomer orto şi 53,7–55,2% izomer para, deci similar cazului de sulfonilare catalizată cu acizi Lewis în nitroderivaţi.
Pe bază de experienţe competitive au fost determinaţi factorii vitezei parţiale de sulfonilare a toluenului. Se propune un mecanism plauzibil pentru sulfonilare, în care specia care produce atacul este complexul $TeCl - MCl_n$ în clorură de metilen, dar o pereche de ioni $ArSO_2^+MCl_{n+1}^-$ în nitrobenzen şi nitrometan.
Diferenţa în orientarea sulfonilării anisolului este mai puţin limpede decît în cazul altor aromatice.

Kohara, I., Kohayashi, M. şi Minato, H. Bul. Chem. Soc. Japan, **43**, nr. 2, febr. 1970, p. 520–524.

INDUSTRIA ORGANICĂ. COLORANŢI. MEDICAMENTE

Încercări pentru ridicarea randamentului la obţinerea divinilbenzenului tehnic. Randamentele uzuale în divinilbenzen tehnic, separat prin distilare fracţionată din produsul brut, sînt doar de 35–40% faţă de conţinutul în divinilbenzen şi de 25–30% faţă de dietilbenzenul iniţial. La distilare se separă o fracţiune de cap conţinînd 40–60% dietilbenzen şi etilstiren, restul fiind produse de dezalchilare. Din cauza complexităţii amestecului şi apropierii punctelor de fierbere, precum şi a sensibilităţii la încălzire, amestecul nu se poate separa prin distilare. S-a încercat reciclarea la dehidrogenare, într-un reactor de 300 cm^3, în amestec cu apă (4:1 faţă de dietilbenzen), la un timp de contact de 1,39 s, o încărcare de 0,164 l dietilbenzen/l . cat.h şi la 660°C. Chiar la 100 ore de funcţionare nu se produc polimerizări.
Conţinutul în divinilbenzen al catalizatului este independent de raportul între valorile iniţiale ale componenţilor.
Pe această cale se ridică randamentul la separare la 41% faţă de conţinutul în divinilbenzen şi la 71% faţă de dietilbenzen introdus la reacţie.

Schwachula, G., Warnerke, D., Schmidt, H. şi Henke, J. Chem. Techn., **22**, nr. 3, mart. 1970, p. 164–165.

Purificarea acetatului de vinil prin rectificare la presiune scăzută. S-a cercetat posibilitatea purificării acetatului de vinil prin rectificare la presiune scăzută (100±5 mm Hg) cu adaos de stabilizatori.
Se descrie o coloană de rectificare ($h = 2$ m, $d_i = 11$ mm, prize de luat probe la diferite niveluri).
Purificarea a fost urmărită cromatografic (cromatograf Ţvet-1 cu detector cu ionizare în flacără, coloană 2 m, temperatura 80–120°C, fază staţionară reoplex-400 pe suport TND-TS-M).
Determinarea coeficientului de separare prin metoda circulării pentru soluţia de acetonă şi acetat de vinil a arătat că sistemul se supune legii lui Henry. A fost determinată valoarea coeficientului de separare pentru acetaldehidă şi acid acetic în acetat de vinil la 24°C; coeficientul de separare al apei este apropiat de unitate, pentru acetaldehidă este între 2,4 şi 2,5, iar pentru acid acetic este de 4,3.
S-a stabilit că acidul acetic influenţează mult volatilitatea relativă a acetaldehidei.

Deviatîh, G. G. şi Umilin, V. A. J. Prikl. Him., **43**, nr. 3, mart. 1970, p. 578–581.

Metodă îmbunătăţită de preparare a catalizatorului pentru sinteza în fază de vapori a clorurii de vinil. La sinteza clorurii de vinil în fază de vapori prin hidroclorurarea acetilenei se foloseşte drept catalizator clorura mercurică depusă pe cărbune activ AP-3 în proporţie de 10±1% gr.
A fost studiată adsorbţia clorurii mercurice din soluţiile sale apoase pe cărbune. La un timp de absorbţie de 24 h şi la 20°C se obţine un catalizator cu 10% $HgCl_2$, la o concentraţie a soluţiei de 3%. Studiul cineticii adsorbţiei a arătat că timpul necesar adsorbţiei este de o oră.
A fost stabilit raportul optim între volumul soluţiei şi cel de cărbune (10:1). Cantităţile de $HgCl_2$ adsorbite în lungul stratului de catalizator variază, fiind mai mari în stratul superior şi cel inferior. Scăderea concentraţiei soluţiei la 1% duce la obţinerea aceleiaşi concentraţii de clorură mercurică în catalizator, la circularea neîntreruptă a soluţiei. Activitatea catalizatorului de hidroclorurare a acetilenei creşte în timp. După trei luni de funcţionare continuă, conversia acetilenei atinge circa 80% faţă de valoarea de 67% la timpul zero.
Folosirea catalizatorului obţinut prin metoda descrisă şi unele măsuri (desprăfuirea, praful de cărbune scăzîndu-i activitatea, uscarea atentă a gazelor de alimentare) au permis creşterea timpului de funcţionare de la 4,5 la 8 luni.

Panfilov, A. A., Vasilieva, I. B., Kamenko, B. L., Gavrilciuk, N. M., Kvartalnov, V. V., Şeglova, G. G. şi Gelbstein, A. I., Him. promisl., nr. 3, mart., 1970, p. 177–179.

Obținerea cloraminei prin reacție în fază gazoasă între amoniac și clor la raporturi molare mici. Este descris un generator care permite obținerea cloraminei la temperaturi relativ ridicate și cu raporturi molare amoniac clor apropiate de cele teoretice. Acest generator prezintă și avantajul că obturarea duzelor cu clorură de amoniu, produs secundar rezultat din reacția între clor și amoniac, este practic complet împiedicată.
Sînt date condițiile de lucru pentru obținerea unor randamente optime în NH_4Cl.

Prakash, H. și Sisler, H. H., Allg. Prak. Chem., **21**, nr. 4, april. 1970, p. 123–124.

Prepararea și evaluarea preliminară a unor amide ale acizilor grași N,N-di-substituite. Au fost dezvoltate procedeuri de laborator pentru prepararea a peste 200 amide N,N-disubstituite simetric și nesimetric. Mai mult de jumătate din ele au fost N,N-dibutilamide, morfolide, piperidide, di-2-acetoxietil-amide și di-2-alcoxietilamide preparate direct din circa 25 diferiți acizi sau amestecuri de acizi.
Asupra acestor amide disubstituite au fost efectuate studii cu privire la utilizarea lor în practică, ca plastifianți, agenți antistatici, solvenți speciali, agenți antimicrobieni (față de bacterii, mucegaiuri, molii). În mod special a fost cercetată relația dintre structura și proprietățile de plastifiant la N,N-dibutilamidele unor acizi grași selectați și oleamide N,N-disubstituite.
Se descrie prepararea pe scară pilot a N,N-dibutil oleamidei, care este un bun plastifiant la temperatură joasă, pentru clorură de polivinil și se discută aspecte economice ale producției industriale.

Mazzeno, L. W. Jr., Magne, F. C., Mod, R. R., Skau, E. L. și Sumrell, G., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 1,mart. 1970, p. 42–46.

Purificarea azoaminei roșu-A tehnice (3-nitro-4-aminotoluen). Este prezentată purificarea azoaminei roșu-A (produs tehnic), materie primă pentru obținerea unor pigmenți. A fost studiată solubilitatea 3-nitro-4-aminotoluenului pur în etilenglicol și în soluții apoase glicolice, prelucrarea datelor obținute permițînd stabilirea unor ecuații empirice de dependență a concentrației 3-nitro-4-aminotoluenului de concentrația etilenglicolului la 20, 40, 60, respectiv 80°C.
Solubilitatea 3-nitro-4-aminotoluenului depinde de umiditate și de conținutul său în impurități, umiditatea scăzînd, iar impuritățile crescînd solubilitatea sa.
Se descrie regimul de purificare a produsului tehnic cu etilenglicol; randamentul purificării este 95%. Recuperarea etilenglicolului este de 90%.
Metoda descrisă și experimentată în laborator a dat rezultate satisfăcătoare în instalație semiindustrială.

Kisin, B. I., Timohin, G. A. și Rumiantev, V. P., Him. Promișl., nr. 3, mart, 1970, p. 180–181.

Cele mai noi medicamente cu structură steroidă. Sînt expuse căile moderne de cercetare pentru sinteza de noi preparate pe bază de hormoni steroizi și se prezintă rezultatele unor cercetări recente privitor la sinteza unor preparate cu o mare eficiență din categoria corticosteroizilor modificați și a preparatelor anabolice. Se descriu caracteristicile unui mare număr de medicamente moderne din categoria steroizilor.

Grinenko, G. S., Șner, V. F., Menșova, N. I., Suvorov N. N., J.V.H.O. Mendeleeva, **15**, nr. 2, p. 175–184.

Sinteza analogilor actinomicinei. IV. Derivați lizinici ai actinocinei. Activitatea fiziologică a derivaților actinomicinei depind de natura grupărilor grefate pe actinocină. Se prezintă sinteza unor derivați conținînd grupările D, L-lizinice, pornind de la acilarea Schotten-Baumann a N-acilderivaților lizinei cu clorura acidului 2-nitro-3-benziloxi-4-metilbenzoic, urmată de reducerea cu paladiu pe cărbune la *o*-aminofenolii respectivi. După o serie de alte etape intermediare, aceștia se oxidează la derivații 2-aminofenoxazonei, ca amestec de forme diastereoizomere. Cu ajutorul acidului bromhidric în acid acetic glacial, se obțin derivații actinocinei, N^{α}, $N^{\alpha'}$-(2-amino-4,6-dimetil-3-fenoxazon-1,9-dicarbonil)-*bis*-D,L-lizina, ca tribromhidrați.

Korșunova, Z. I., Sachs, E. R. și Ginzburg, O. F., J. Org. Him., **6**, nr. 3, mart. 1970, p. 504–510.

Mecanismul activității bactericide și fungicide a antibioticelor. Se expun concepțiile moderne privitor la mecanismul activității celor mai utilizate preparate medicamentoase din categoria antibioticelor bactericide și fungicide. Acest mecanism este corelat, în principiu, cu inactivarea fermenților care catalizează formarea legăturilor peptidice în pereții celulelor bacteriilor. Antibioticele cu acțiune fungicidă, cu structura polienică, acționează asupra funcționării membranei ciupercilor, reacționînd cu sterinele conținute în acestea.

Sazîkin, I. S., J.V.H.O. Mendeleeva, **15**, nr. 2, p. 199–206.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Sinteza repelenților. Amidele acizilor O-alchilfosforici. Au fost sintetizate o serie de amide ale acizilor O,O-dialchilfosforici și de diamide ale acizilor O-alchilfosforici din clorurile acide corespunzătoare și amine primare și secundare. O-alchilii sînt din seria normală $C_1 - C_4$; drept amine s-au folosit etilamine, butilamine, dietilamine, morfolina, piperidina și hexametilenimina. Se descriu un număr de 23 substanțe, obținute cu randamente între 30 și 70%, sînt lichide vîscoase, distilabile în vid, solubile în majoritatea dizolvanților organici. Substanțele fac parte din clasa repelenților de insecte.

Lucikovskaia, O. N., Bataev, P. S. și Tizin, I. S. J. Obsc. Him., **40**, nr. 3, mart. 1970, p. 644–646.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Rolul perboraților și a enzimelor în detergenții moderni. Se prezintă caracteristicile perboratului de sodiu, $NaBO_2 . H_2O_2 . 3H_2O$, normele de calitate și rolul pe care îl are ca agent de înălbire, introdus în compoziția detergenților. Se analizează, de asemenea, rolul catalitic pe care îl au unele enzime asupra detergenților, procedeele de obținere a acestor enzime și caracteristicile detergenților condiționați cu enzime. Dintre enzimele utilizate ca adaos de activare pentru detergenți, s-au cercetat, în special protezaele, obținute folosind drept substrat biologic culturi de *bacillus subtilis*.

Lemanczejk, K., Chemik, **23**, nr. 2, febr. 1970, p. 45–49.

CHIMIA ANALITICĂ

Folosirea indicelui izotermic echivalent de retenție în scopul identificării în cromatografie de gaze cu programare de temperatură, Indicele izotermic echivalent $I_{T_0/\beta}$, propus de autori într-o lucrare precedentă, permite identificarea sigură a substanțelor în condițiile analizei cromatografice de gaze cu programarea lineară a temperaturii.
S-a lucrat pe un cromatograf Pye cu detector cu ionizare în flacără, cu coloană de 150× 0,4 cm, umplutură cu Apiezon-M 10% și polietilenglicoladipat. Drept gaz purtător s-a folosit azot (60 ml/min), temperatura inițială (T_0) a fost 75°C, viteza de programare (β) fiind 6 grd/min, iar temperatura finală de 175–200°C.
Se dau ecuațiile dependenței indicelui de retenție (I) la numărul atomilor de carbon din moleculă, precum și gradientul de temperatură a indicelui $\left(\frac{\partial I}{10^{\circ}}\right)$, pentru o serie de compuși monocarbonilici, ca: *n*-aldehide, *n*-metilcetene, *n*-aldehide α-nesaturate, aldehide 2,4-nesaturate, precum și valoarea indicelui $I_{T_0/\beta}$ pentru o serie de sisteme (hexanol-2-hexanonă; heptanol-2-heptanonă; octanol-2-octanonă).

Golovnia, R. V. și Uralțev, V. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 3, mart. 1970, p. 679–680.

Folosirea cromatografiei de gaz lichid la analizarea adiponitrilului și hexametilendiaminei obținute din acid adipic. Pentru dozarea adiponitrilului și a hexametilendiaminei obținute din acidul adipic s-a utilizat cromatografia de gaz-lichid (cromatografe Țvet-2 și Țvet-3 cu detector cu ionizare în flacără, cu programare de temperatură, lungimea coloanei 2 m, d_i 3 mm, fază staționară polietilenglicol pe fluoroplast-4 prelucrat termic).
Se descriu condițiile pentru identificarea prezenței ciclopentanonei, ciclopentiliden-ciclopentanonei, 1-cian-2-ciclopentanonei, bifenilului, bifeniloxidului, triciclotrimetilbenzenului, (cian-2-aminociclopentan-1,2,3,4,5,6-biciclotrimetilen-2-aminopiridinei; 3,4,5,6-biciclotrimetilen-2-*n*-butil-piridinei; δ-cianvalerianamidei în adipodinitril.
Se elaborează, de asemenea, metoda de analiză a amestecului apă-ciclohexametilenimină-1,2-diaminociclohexan-hexametilendiamină-Σ-aminocapronitril-adiponitril.

Usova, E. P., Mitina, L. I., Milikova, I. F., și Znamenskaia, A. P., J. Anal. Him., **25**, nr. 3, mart. 1970, p. 571–575.

Influenţa acetonitrilului şi a apei asupra acţiunii de diferenţiere a acetonei în raport cu izomerii acidului ftalic. Se propune o ecuaţie pentru calcularea pK_A a electroliţilor utilizaţi în cazul în care titrarea potenţiometrică este însoţită de formare de precipitat. Pe baza acestei ecuaţii s-au calculat pK_A pentru acizii *o*-, *m*- şi *p*-ftalici în acetonă. S-a studiat influenţa apei şi a acetonitrilului asupra acţiunii de diferenţiere a acetonei raportată la izomerii acidului ftalic. S-a arătat că apa micşorează, în timp ce acetonitrilul practic nu modifică acţiunea de diferenţiere a acetonei, dîndu-se valorile potenţialelor de semiundă respective. Acest fapt a fost utilizat la elaborarea unei metode de analiză a amestecului de izomeri ai acidului ftalic în dizolvantul acetonă-acetonitril-apă. Se dau exemple de dozare potenţiometrică a amestecurilor de acizi ftalici.

Kreşcov, A. P., Gureţki, I. I., Smolova, N. T. şi Riaguzov, A. I., J. Analit. Him., 25, nr. 3, mart. 1970, p. 451–457.

Determinarea polarografică a argintului în materiale fotografice. A fost pusă la punct o nouă metodă polarografică pentru determinarea argintului, bazată pe reducerea electrochimică a complexului $[Ag(CN)_2]^-$. Metoda permite dozarea polarografică a argintului în soluţii 1.10^{-3}–6.10^{-6} M şi este caracterizată prin simplitate şi rapiditate.

Koudelka, R., Chem. Průmysl, 20/45, nr. 4, apr. 1970, p. 178–181.

Hîrtie reactivă cu bathocuproină pentru determinarea rapidă semicantitativă a cuprului în domeniul 1–70 p.p.m. Hîrtie de filtru analitică, tratată pentru a conţine clorură de sodiu 5.10^{-6} moli/cm², hidrochinonă $2{,}7.10^{-7}$ moli/cm² şi 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolină (bathocuproină) $6{,}3.10^{8}$ moli/cm² serveşte la determinarea rapidă semi-cantitativă a cuprului (II).

Acesta este redus de hidrochinonă la cupru (I), care dă cu bathocuproină un complex colorat. Dimensiunile spotului sînt proporţionale cu concentraţia cuprului în domeniul 10–70 p.p.m.; în afara domeniului, curbele de calibrare sînt uşor curbate. Determinarea este sensibilă la *p*H-ul probei, suprafaţa scăzînd cînd *p*H-ul creşte de la 3 la 6.

Metoda este utilă pentru determinări rapide semicantitative în ape naturale; hîrtia poate fi depozitată fără alterare 6 luni.

Hulthe, P., Analyst, 95, nr. 1 129, apr. 1970, p. 351–355.

Studierea compuşilor organomercurici şi a preparatelor lor prin cromatografie de strat subţire. Se elaborează o metodă cromatografică în strat subţire pentru separarea şi identificarea compuşilor organomercurici industriali şi a produşilor condiţionaţi ce-i conţin. Compuşii organomercurici, ca cloruri, se separă pe plăci de silicagel prin developare cu ciclohexan-acetonă şi detectare cu sulfat de cupru şi sulfit de sodiu — iodură de potasiu.

Se descrie metoda pentru identificarea semicantitativă a mercurului anorganic (1–14%), prin folosirea tetraclorurii de carbon — acetonei.

Se dau exemple pentru analiza unui număr de compuşi organomercurici comerciali.

Johnson, G. W. şi Vickers, C., Analyst, 95, nr. 1 129, apr. 1970, p. 356–362.

Determinarea cromatografică a γ-butirolactonei în soluţii apoase. Necesitatea determinării γ-butirolactonei în soluţii apoase a apărut în legătură cu utilizarea acestei substanţe drept agent de extracţie pentru separarea compuşilor aromatici din produsele de cracare. S-a pus la punct o metodă cromatografică gaz-lichid, efectuată cu ajutorul cromatografului YX-1 cu detector şi utilizînd drept gaz de developare heliul. Coloana cromatografică (dimensiuni — 1 m × 6 mm) este umplută cu teflon-pulbere saturat cu polietilenglicol. Coloana funcţionează la temperatura de 160°C, viteza heliului este de 100 ml/min, volumul probei analizate — de 3 μl. Durata medie a unei determinări este de 15 min.

Karmilcik, A. I. şi Stonkus, V. V., Izv. Akad. Nauk Latv. S.S.R., Seria Him., nr. 1, 1970, p. 73–75.

APE REZIDUALE

Apele reziduale din staţiile de demineralizare. Se expun problemele fundamentale legate de neutralizarea apelor reziduale produse de instalaţiile de purificare a apei cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Se descriu în principiu procedeele utilizate în prezent (filtrare printr-un strat de calcar, neutralizare cu lapte de var, urmată de sedimentare) şi se expune un procedeu modern de neutralizare continuă cu lapte de var, acesta din urmă prezentînd o serie de avantaje tehnologice şi economice.

Radil, Z. şi Horak, L., Technika Chemii, nr. 39, 1970, p. 1–4.

ECONOMIE ŞI ORGANIZARE

Studiu tehnico-economic comparativ a diferitelor procedee de sinteză a caprolactamei. Pe baza datelor publicate în literatură, a patentelor şi a informaţiilor furnizate de diferite firme şi a experienţei lor personale, autorii prezintă o amplă analiză tehnico-economică a diferitelor tehnologii de obţinere a caprolactamei. Drept criteriu principal de comparaţie a eficienţei diferitelor procedee s-a luat preţul de cost al produsului finit.

Pasek, J. şi Richter, P. Chem. Prümysl, 20(45), nr. 2, febr. 1970, p. 88–95.

DIVERSE

Mijloacele de prevenire şi combatere a electricităţii statice în întreprinderile din industria chimică ameninţate de explozii. Printre mijloacele de prevenire şi combatere a apariţiei cîmpurilor electrostatice se numără: rezolvarea constructivă adecvată a execuţiei şi amplasării utilajelor şi alegerea în acest scop a unor materiale cu constante dielectrice apropiate; utilizarea la maximum a materialelor cu o bună conductibilitate electrică; respectarea unor regimuri stricte de curgere a lichidelor prin conducte (de obicei de 1–10 m/s); respectarea unor viteze-limită în transportul pneumatic al materialelor pulverulente ş.a. Pentru neutralizarea sarcinilor electrostatice se utilizează: legarea la pămînt, ecranarea, umectarea aerului, ionizarea aerului.

Skibinski, A., Przem. Chem., 49, nr. 3, mart. 1970, p. 128–132.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

Uzina Chimică Valea Călugărească

PRODUSE FOSFATICE
PRODUSE SULFURICE

JUDEȚUL PRAHOVA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — ĂRAȘ

Uzina de superfosfati si acid sulfuric

Năvodari

MUNICIPIUL CONSTANȚA
Telefon 1.49.70

Produce:

PENTRU INDUSTRI

ACID SULFURIC TEHNIC

ACID SULFURIC F MANS (oleum 20%)

ACID SULFURIC REACTIV

NĂMOL SELENIOS

CENUȘI PIRITĂ CUPRIFERE

CENUȘI DE PIRI CU 52% Fe

ACID FLUOSILIC

FLUORURĂ DE SODIU

FLUORURĂ DE AL MINIU TEHNICĂ

BIOXID DE SILIC COLOIDAL

UTILAJ CHIMIC

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat pulbere — Superfosfat granulat

COMBINATUL CHIMIC FAGARAS

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959
Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentrația 68—73%
Se poate folosi la fabricarea îngrășămintelor fosfatice.

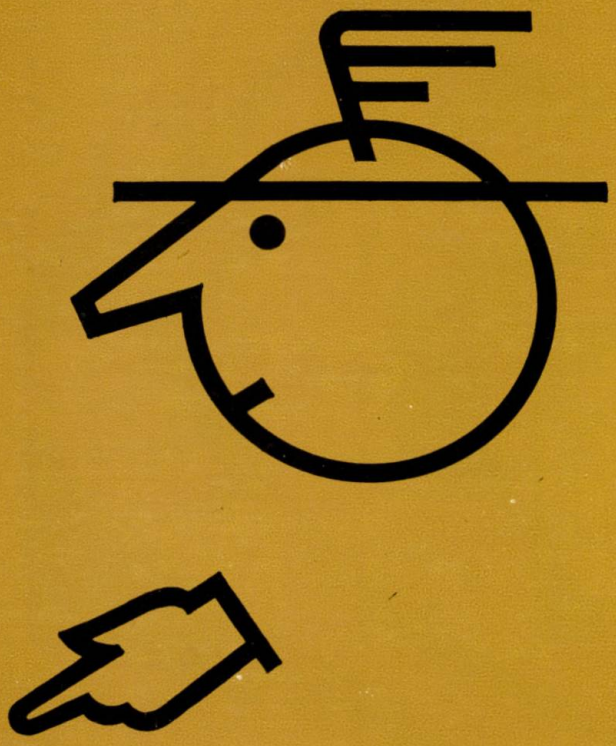
SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări
N.I. 3667/1966
Utilizat în industria hîrtiei și celulozei și în obținerea sulfurii de sodiu.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963
Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).

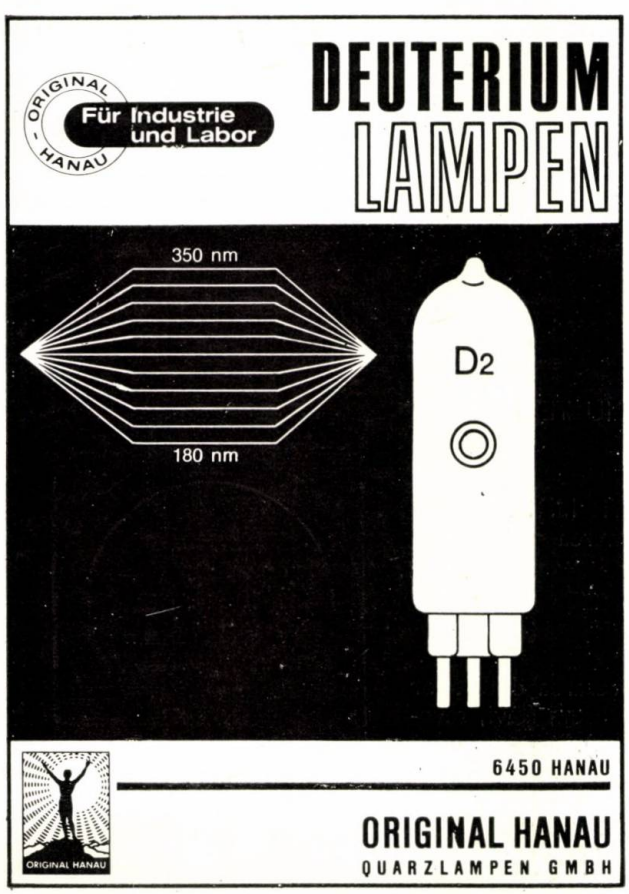
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE FAGARAȘ



V/O „SOJUZCHIMEXPORT“ se ocupă de exportul unei largi game de produse chimice destinate diferitelor ramuri ale industriei și agriculturii, precum și de exportul produselor chimice de întreținere.

V/O „SOJUZCHIMEXPORT“

32/34, Smolenskaja-Senaja
Moscova G—200 Telex: 295, 296 Telefon: 244—22—84



PENTRU INDUSTRIE
ȘI LABORATOARE

LĂMPI
DEUTERIUM

Lămpi Deuterium
pentru spectroscopii UV
Capacitatea de 30 W pînă la 150 W
Mare stabilitate,
intensitate înaltă,
durată lungă de funcționare

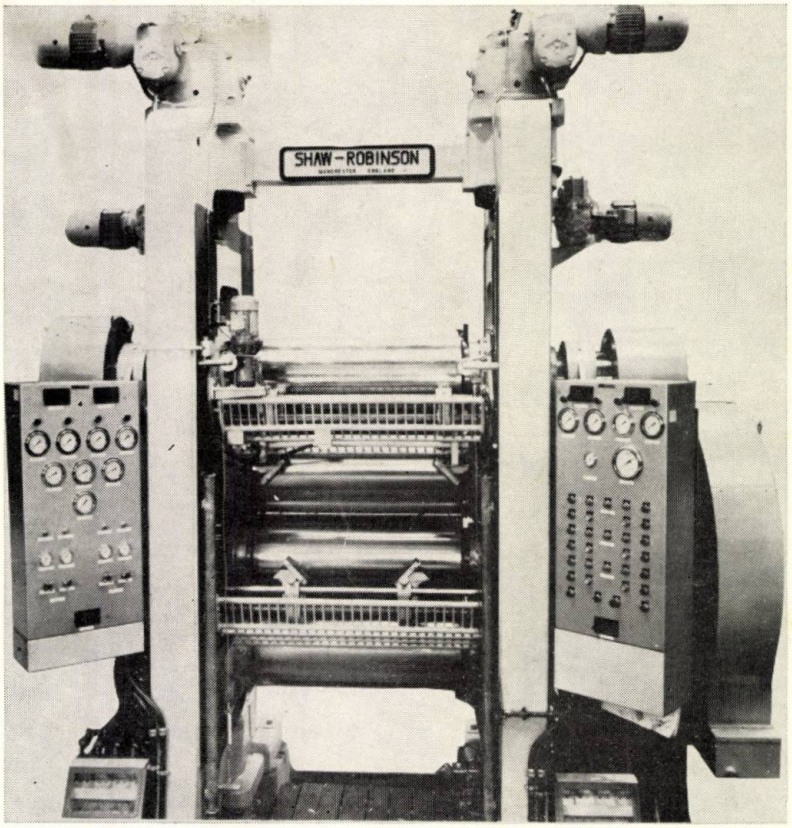
Vă rugăm cereți prospectele noastre detaliate

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI
6450 H A N A U

„Service“ și asistență tehnică oferim în țară

PUBLICOM

CALANDRELE SHAW-ROBINSON asigură un control superior al calităţii



Maşina din dreapta este un calandru pentru a produce material de izolare de 20" × 48" (508 × 1 219 mm) cu 4 cilindri suprapuşi în linie avînd o productivitate de 60 de yarzi pe minut (55 m/min).

şi iată cum...

ÎNCĂLZIRE ŞI RĂCIRE AUTOMATĂ A CILINDRILOR

Se pot livra atît cilindri cu cavitate interioară, cît şi cilindri cu perforaţii longitudinale. Temperaturile pe suprafaţa cilindrilor pot fi menţinute cu o exactitate de 1°C în domeniul pînă la 200°C în cazul cilindrilor cu perforaţii longitudinale folosind un sistem cu circulaţie de apă fierbinte, la înaltă presiune.

CORECŢIA CURBURII

Împreună cu o temperatură corectă a cilindrilor şi cu o înaltă stabilitate a maşinii, un control exact al grosimii este menţinut prin metode verificate de corecţie a curburii. Se oferă două sisteme: primul constînd din încovoierea cilindrilor dînd corecţie în ambele direcţii, iar al doilea folosind metoda deplasării transversale a axei longitudinale dînd corecţie numai într-o direcţie.

CONTROLUL AUTOMAT AL GROSIMII

Mecanismul mecanic pentru reglarea cilindrilor poate fi cuplat pentru controlul continuu al motoarelor de reglare a spaţiului între cilindri cu dispozitiv de măsurat grosimea cu izotopi (nip) asigurînd astfel în mod automat un control exact al grosimii.

Calandrele SHAW-ROBINSON sînt construite pentru orice sistem acceptat de dispunere a cilindrilor cu diametre de la 6" (150 mm) pînă la 36" (900 mm) şi lungimea cilindrilor de pînă la 100" (2 550 m).

FRANCIS SHAW

Maşini individuale, instalaţii complete şi proiecte pentru industria cauciucului şi materialelor plastice.
Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării maşinilor pentru industria cauciucului şi materialelor plastice ne permite să furnizăm proiecte pentru instalaţii complete, inclusiv instalarea şi punerea în funcţiune. Vastele servicii ale firmei Francis Shaw pot fi obţinute în lumea întreagă.

Specialişti în producerea echipamentelor pentru industria cauciucului şi materialelor plastice.
Francis Shaw & Co Ltd.
Biroul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester. Tel.: 061—223 1313 Telex: 66—357
Birouri în Londra, Birmingham, Canada şi Olanda
Agenţi şi posesori de licenţe de fabricaţie, în lumea întreagă.

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALA DE ANVELOPE SI MASE PLASTICE

Danubiana BUCUREȘTI

VICTORIA FLOREȘTI

Șos. Olteniței 181
București
Tel. 23.42.80
Telex 276

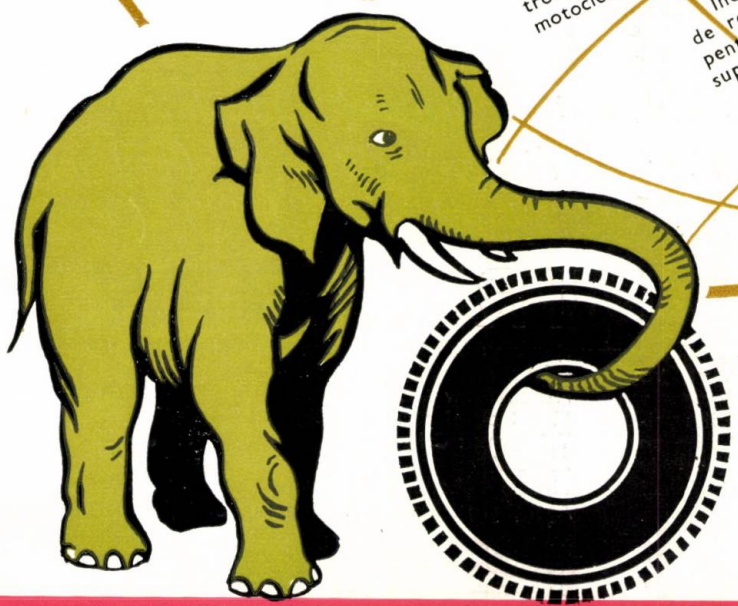
PRODUCE: ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

care asigură următoarele avantaje:

— securitate în exploatare;
— creșterea confortului și supleței;
— creșterea randamentului kilometric;
— aderență perfectă de șosele fără a derapa în curbe;
— diminuarea consumului de carburant;
— durabilitatea sporită, depășește cea mai exigentă normă de exploatare;
— calități superioare la toate profilele adecvate oricăror condiții de exploatare la sol.

Uzinele „DANUBIANA" și „VICTORIA" reprezintă sinteza experienței acumulate de zeci de ani în sectorul construcției de anvelope, care au introdus ultimele procedee tehnice și instalațiile cele mai moderne în fabricația anvelopelor.
Controlul tehnic al laboratoarelor uzinale, testarea severă pe pistele de încercări, marea solicitudine din toate țările și satisfacția cumpărătorilor confirmă pe deplin calitățile superioare ale anvelopelor Danubiana și Victoria.
Uzinele noastre produc o gamă largă în sortimente de anvelope convenționale și radiale în diferite variante constructive și profile corespunzătoare oricăror vehicule în exploatare pe orice fel de drum și intemperii, pentru echiparea de: turisme, camioane, autobuze, troleibuze, tractoare, mașini agricole, avioane, mașini industriale, motociclete, scutere, motorete și biciclete.

Industria de anvelope dispune de instalații moderne de reșapare pentru orice tipodimensiune și profile, pentru orice cantitate cu execuție promptă și de calitate superioară, asigurînd aceleași garanții.



acetonitril

CH_3CN

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PETROCHIMIE — PITEȘTI

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236

Noi exportăm:

CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ŞI PURE
ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE şi INSECTICIDE
COLORANŢI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ŞI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ştefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

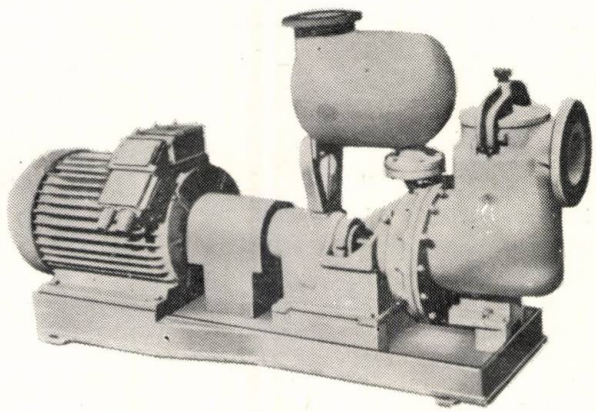
PUBLICOM

Siguranța de pompare datorită simplicității produselor britanice La BOUR

Caracteristica tuturor pompelor British La BOUR este concepția simplă, care le face să fie sigure. Toate pompele sînt prevăzute cu etanșatoare mecanice interschimbabile sau cu inele de presgarnitură. Avem la dispoziție 17 materiale pentru construirea pompelor la BOUR, astfel încît este asigurată manipularea sigură a lichidelor celor mai dificile. Firma British La BOUR produce o gamă largă de pompe pentru industria chimică, inclusiv pompe SZ, DZT, UHL și UPL.

Cereți informații complete privitoare la sortimentul de pompe British La BOUR.

Balanța hidraulică, realizată prin recirculare, a fost principiul folosit de British La BOUR la pompa cu auto-umplere din 1922. Acest principiu, care nu a fost niciodată părăsit, constituie o caracteristică a sortimentului de pompe de tip UHL, produse de La BOUR pentru utilizări în domeniul chimic. Seria UHL acoperă regimuri de pînă la 280 m^3/oră și ridică pînă la 80 metri.



BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

Denington Industrial Estate, Wellingborough. Northants, England.
Telefon: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Telegrame: La BOURPUMP WBORO

UZINA DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

OCNA MUREȘ • Str. Războieni nr. 1 • JUDEȚUL ALBA

Livrează:

- Sodă calcinată grea, greutatea volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic
- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată, 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

UPSOM

◇ Ionosil ◇ Sodil ◇ Carbonat de magneziu tehnic ◇ Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
◇ Oxid de magneziu tehnic ◇ Oxid de magneziu farmaceutic

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul: — imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
  — Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
  — Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
  — Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

GRUPUL INDUSTRIAL
DE ALUMINIU

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conținut în Al_2O_3 99–99,2
- conținut în Na_2O lavabil ..... 0,1 %
- conținut în Na_2O total ..... 0,4–0,6 %
- conținut în SiO_2 ..... 0,02–0,03 %
- conținut în Fe_2O_3 ..... 0,02–1,03 %
- pierderi la calcinare la 1 100°C .. 0,1 %
- densitate aparentă..... 0,65–0,75 g/cm³
- unghiul de taluz natural ..... 50–55°
- conținut de $\alpha-Al_2O_3$ ..... 85–99 %
- diametrul mediu al particulelor .. 30–35 microni

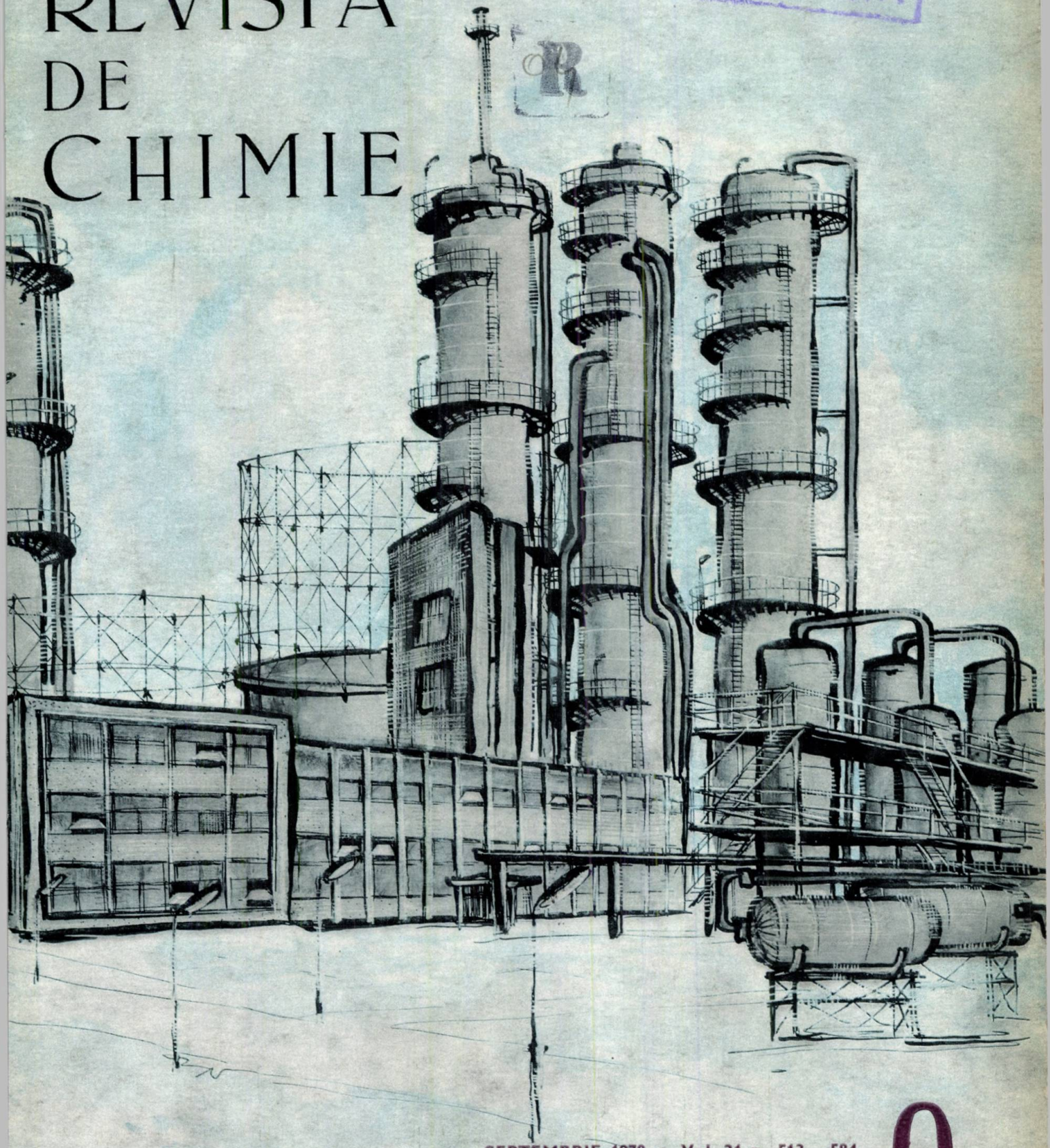
ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALU
AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conținut în Al_2O_3 ..... 64–65 %
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C ..... 34–34,5 %
- conținut în Na_2O lavabil ..... sub 0,1 %
- conținut în Na_2O total ..... 0,2–0,3 %
- conținut în SiO_2 0,01–0,01
- conținut în Fe_2O_3 ..... 0.01–0,01
- umiditate ..... 8–10 %
- diametrul mediu al particulelor .. 35–40 mi

E 1446

REFERÁLVA

REVISTA DE CHIMIE

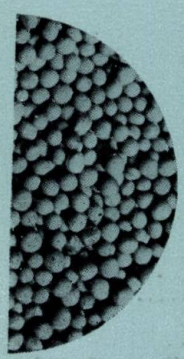


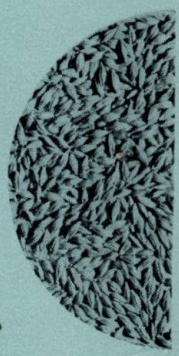
SEPTEMBRIE 1970 ★ Vol. 21 p. 513—584

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

9

COMBINATUL de îngrășăminte chimice TURNU MĂGURELE



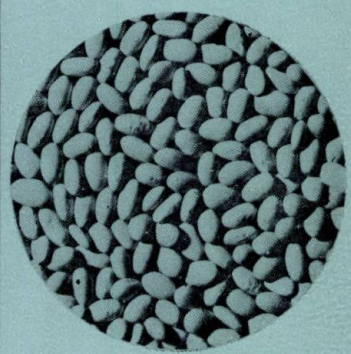


PRODUCE
UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL VA LIVRA TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE GRANULATE

- Tipul I: 16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul II: 23-23-0 (23% N; 32% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III: 13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)



ÎNGRĂȘĂMINTELE COMPLEXE GRANULATE SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE CU UN CONȚINUT DE 50 Kg

ACID SULFURIC TEHNIC
cu concentrația 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPLEXE GRANULAȚIE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

- Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_6 și max. 0,5% umiditate
- Calitatea a II-a cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate

E 1446

Nr. 9
SEPTEMBRIE
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

* * * 513—518 **Al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială „Chimie şi Progres". Bucureşti, 7—11 sept. 1970. Cuvîntarea de salut a Preşedintelui Consiliului de Stat Nicolae Ceauşescu**

L. FLORU şi C. TĂRĂBĂŞEANU-MIHĂILĂ 519—522 **Relaţia structură — absorbţie în U.V. la unii coloranţi antrachinonici**

A. BALOG, L. BEU şi E. HAMBURG 523—526 **Sinteza şi stereoizomeria unor arilhidrazone optic active**

D. ZĂVOIANU, FL. COCU şi D. POP 527—529 **Cercetări asupra hidrolizei amidelor. Hidroliza alcalină a unor amide secundare şi terţiare derivate de la fenilacetamida**

M. MAN 531—536 **Aspecte privind valorificarea fosfogipsului deşeu din industria îngrăşămintelor complexe**

M. IENCIU 537—543 **Studiul termodinamic al reacţiilor de reducere a sulfurilor de cupru cu gaz metan**

I. C. RĂDUCANU 545—547 **Depunerea galvanică a staniului lucios din băi de săruri topite utilizînd anozi insolubili de grafit. II**

I. VODNAR 549—551 **Descompunerea hidroperoxidului de cumen pe schimbători de ioni. III. Rezultatele obţinute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen „Vionit CS-3A" în condiţii statice**

E. DUTKAI 553—555 **Curgerea lichidului la peretele coloanelor cu umplutură**

R. DOMNEŞTEANU şi S. RAŞEEV 557—560 **Reactor diferenţial pentru studiul cineticii reacţiilor catalitice eterogene la presiuni ridicate. II. Studiul statistic al dispersiei duratelor de staţionare**

EL. ILIESCU şi E. TĂNĂSESCU 561—563 **Cercetări asupra rezistenţei la coroziunea intergranulară a oţelului inoxidabil X_2CrNi 18—9**

O. RADOVICI şi E. ROMAN 564—567 **Rezistenţa la coroziune a unui oţel inoxidabil Cr-Ni-Mo-Cu în soluţii apoase**

M. TOADER, F. VOICU şi D. SĂNDULESCU 568—571 **Determinarea hidrocarburilor alcanice normale şi ramificate prin cromatografia de gaze**

PROTECŢIA MUNCII

VL. LAMBRINO, T. STAN şi E. URSU 572—573 **Studiul separării beriliului din mediul biologic cu ajutorul bentonitelor**

SCURTE COMUNICĂRI

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN şi AL. SAUCIUC: *Procedeu îmbunătăţit de preparare a prednisolonei acetat* p. 530

S. SÎRBU: *Utilaj pentru cercetarea ştiinţifică* p. 544

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
574

DOCUMENTARE
580

RECENZII
552, 556

BREVETE
548

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, dr. ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

CONTENTS

* * *

The 39th International Congress of Industrial Chemistry "Chemistry and Progress", Bucharest, September 7—11, 1970. Speech of Salute of the President of the Staate Council Nicolae Ceauşescu 513

L. FLORU, C. TĂRĂBĂŞEANU-MIHĂILĂ

The structure — U.V. absorption relation in some anthraquinonic dyes..... 519

A. BALOG, L. BEU, E. HAMBURG

The synthesis and stereoisometry of some optically active arylhydrazones.... 523

D. ZĂVOIANU, FL. COCU, D. POP

Researches concerning the amide hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some secondary and tertiary amides derived from phenylacetamide 527

M. MAN

Some aspects concerning the turning to account of phosphogypsum as a waste from the complex fertilizers industry.... 531

M. IENCIU

The thermodynamic study of the copper sulphur reduction reactions with methane gas 537

I. C. RĂDUCANU

The galvanic deposit of glossy tin from the melt salt bathes using insoluble graphite anodes. II 545

I. VODNAR

The decomposition of cumen hydroperoxide on the indigenous cationite „Vionit CS-3A" in static conditions 549

E. DUTKAI

The flowing of the liquid at filling column wall 553

R. DOMNEŞTEANU, S. RAŞEEV

A differential reactor for studying the kinetics of the heterogenous catalytic reactions at high pressures. II. The statistic study of the dispersion of stationing durations 557

EL. ILIESCU, E. TĂNĂSESCU

Researches concerning the resistance to intergranular corrosion of the inoxidable steel X_2Cr Ni 18—9 561

O. RADOVICI, E. ROMAN

The corrosion resistance of a unoxidable steel Cr — Ni — Mo — Cu in aqueous solutions 564

M. TOADER, F. VOICU, D. SĂNDULESCU

Determining the normal and branched alkanic hydrocarbons by gas chromatography 568

LABOUR PROTECTION

VL. LAMBRINO, T. STAN, E. URSU

Studying the separation of beryllium from the biological medium by means of bentonites 572

BRIEF REPORTS

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN AL. SAUCIUC

An improved method of preparing the acetate prednisolone 530

S. SÎRBU

Equipment for the scientific research 544

L. Floru, C. Tărăbăşeanu-Mihailă: **The structure — U.V. absorption relation in some anthraquinonic dyes**

The dependence of absorption in the U.V. range of the chemical constitution spectrum for a series of anthraquinonic dyes has been studied and some data are given concerning the probable chromophorous system of these dyes.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 519

D.C. 668.812:541.6

D. Zăvoianu, Fl. Cocu, D. Pop: **Researches concerning the amide hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some secondary and tertiary amides derived from phenylacetamide**

The behaviour is studied in the alkaline hydrolysis reaction of some secondary and tertiary amides derived from phenylacetamide, in order to delimit the steric effects intervening as results of the agglomeration of atomic groupings near the reaction center in the transition state. By means of speed constants, one calculates the activation parameters which allow a more accurate interpretation of the transition state of the alkaline hydrolysis reaction.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 527

D.C. 542.938:547.551.42:001.891

M. Man: **Some aspects concerning the turning to account of phosphogypsum as a waste from the complex fertilizers industry**

The principal ways of recovering by chemical way the sulphur resulting as a waste from the phosphoric acid industry are shortly presented and the most important technologies are described.
Some information is also given concerning the quality of the phosphogypsum obtained in two industrial plants using the Kola apatite as a raw material and the way of removing the unwanted impurities, namely soluble P_2O_5, fluorine and alkalies.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 531

D.C. 661.635.41.004.8

M. Ienciu: **The thermodynamic study of the copper sulphur reduction reactions with methane gas**

The paper presents the results of a thermodynamic study of the possible copper sulphur reduction with methane gas. It has been found that the main reactions wihich can contribute to a greater or a smaller extent to the achievement of this process are the following: $CuS + CH_4 = Cu + C + H_2 + H_2S$; $Cu_2S + CH_4 = 2\ Cu + C + H_2 + H_2S$; $2\ CuS + CH_4 = 2\ Cu + C + H_2S$; $CuS + H_2 = Cu + H_2S$; $Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$, since they have values of thermodynamic variation potentials below 10,000 cal at temperatures higher than 1,000°K.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 537

D.C. 546.561.221:542.941:536.7

I. C. Răducanu: **The galvanic deposit of glossy tin from the melt salt bathes using insoluble graphite anodes. II.**

The present study is an attempt of introducing in the field of galvanotechnics the melt medium simultaneously with the utilization of some graphite insoluble anodes.
From the study concerning the influence of temperature (for the 225—350°C range) on the tin depositing speed, it results that at high temperatures, higher cathodic current densities can be used. Thus, at the temperature of 350°C, in no more than 3 seconds, by using 100 A/dm², a tin layer exceeding 5 μ covers the steel. The tin layers are devoid of porosity and have a reflexion of about 44%.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 545

D.C. 669.687

R. Domneşteanu, S. Raşeev: **A differential reactor for studying the kinetics of the heterogenous catalytic reactions at high pressures. II. The statistic study of the dispersion of stationing durations**

The influence was studied of the feeding flow and stirring frequency on the dispersion degree in a differential laboratory reactor intended for the study of some heterogenous catalytic reactions.
By applying statistical methods, it has been determined that the flow and the stirring frequency have an actual influence on the reactor dispersion. An answer function has then been determined, whose graphic representation allows to choose the stirring frequency required for the different feeding flows so that the dispersion in the reactor be greatest possible, as closer as possible to that in an ideal continuous reactor with perfect mixing.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 557

D.C. 542.128.13

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

39-Международный Конгресс по Промышленной Химии «Химия и Прогресс», в г. Бухаресте, 7—11 сентября 1970 г.
Приветственная речь председателя Государственного Совета С.Р. Румыния, Николая Чаушеску. 513

Л. ФЛОРУ, К. ТЭРЭБЭШАНУ—МИХЭИЛЭ
Отношение структура -абсорбция в У.Ф. у некоторых антрохиноновых красителей. 519

А. БАЛОГ, Л. БЕУ, Е. ХАМБУРГ
Синтез и стереоизомерия ряда арилгидрозонов оптически активных 523

Д. ЗЭВОЯНУ, Ф. КОКУ, Д. ПОП
Исследования по гидролизу амидов. Щелочной гидролиз ряда вторичных и третичных амидов производных фенилацетамида. 527

М. МАН
Аспекты по освоению фосфогипса, отход из промышленности комплексных удобрении. 531

М. ИЕНЧУ
Термодинамическое изучение редукционных реакции сернистой меди с газом метаном...... 537

И. К. РЭДУКАНУ
Гальваническое отложение блестящего олова в ваннах топленных солей, применяя нерастворимые аноды графита. II. 545

И. ВОДНАР
Разложение гидропероксида кумена на ионообменниках. III. Результаты полученные при разложении гидропероксида кумена на отечественном катионите «Вионит ЧС-3А»в статических условиях. 549

Е. ДУТКАЙ
Текучесть жидкости по стенке колонки с наполнителем..... 553

Р. ДОМНЕШТЯНУ, С. РАШЕЕВ
Дифференциальный реактор для изучения кинетики каталитических гетерогенных реакции при высоком давлении. II. Статистическое изучение дисперсии продолжительности стоянки..... 557

ЕЛ. ИЛИЕСКУ, Е. ТЭНЭСЕСКУ
Исследования по междугранулированной коррозиевоусточивости стали X_2Cr Ni 18—9 561

О. РАДОВИЧ, Е. РОМАН
Коррозиевоустойчивость нержавеющей стали Cr—Ni—Mo—Cu в водных растворах 564

М. ТЕОДЕР, Ф. ВОЙКУ,Д. СЭНДУЛЕСКУ
Определение нормальных и разветвленных алкановых углеводородов путем газовой хроматографии. 568

ОХРАНА ТРУДА

В. ЛАМБРИНО, Т. СТАН, Е. УРСУ
Изучение отделения берилла из биологической среды при помощи бентонитов 572

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. МИРОНЯНУ, Х. УНТЕРМАН, АЛ. САУЧУК
Улучшенный способ приготовления преднисолонового ацетата. 530

С. СЫРБУ
Оборудование для научного исследования. 544

Л. Флору, К. Тэрэбэшану-Михэилэ: **Отношение структура-абсорбция в У. К. у некоторых антрохиноновых красителей**

Изучается зависимость абсорбции в области ультрафиолетового спектра химического содержания, для ряда антрахиноновых красителей, с уточнением в отношении их возможной хромофорной системы.

Rev. Chim. **21**, 1979 nr. 9, p. 519
Д.К. 668.812:541.6

Д. Зэвояну, Ф. Коку, Д. Поп: **Исследования по гидролизу амидов. Щелочной гидролиз ряда вторичных и третичных амидов производных фенилацетамида**

Изучается поведение в реакции щелочного гидролиза ряда вторичных и третичных производных фенилацетамида, с целью разграничения стерических эффектов которые появляются в результате скопления атомных групп вблизи центра реакции. в переходном состоянии. При помощи констант скорости расчитывают параметры активации которые позволяют правильнее интерпретировать переходное состояние реакции щелочного гидролиза.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 527
Д.К. 542.938:547.551.42:001.891

М. Ман: **Аспекты по освоению фосфогипса, отход из промышленности комплексных удобрений**

Приводятся кратко, основные пути рекуперации химическим путем серы из фосфогипса отход, из промышленности фосфорной кислоты, с описанием наиболее важных технологии. Указывается также качество фосфогипса полученного в двух промышленных установках, где используется в качестве сырья апатит из Колы и способ удаления загрязнении которые мешают процессу, а именно: раствор P_2O_5, фтор и алкали.

Rev. Chim **21**, 1970, nr. 9, p. 531
Д.К. 661.635.41.004.8

М. Иенчу: **Термодинамическое изучение редукционных реакции сернистой меди с газом метаном.**

В работе приводятся результаты термодинамического изучения возможных реакции по редукции сернистой меди газом метаном. Констатируются главные реакции которые могут содействовать в большей или меньшей мере в достижении этого процесса, а именно: $CuS + CH_4 = Cu + C + H_2 + H_2S$; $Cu_2S + CH_4 = 2Cu + C + H_2 + H_2S$; $2CuS + CH_4 = 2Cu + C + H_2S$; $CuS + H_2 = Cu + H_2S$; $Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$; т.к. они обладают величинами вариации термодинамических потенциалов менее 10 000 кал при температуре более 1 000°K.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 537
Д.К. 549.561'221:542.941:536.7

И. К. Рэдукану: **Гальваническое отложение блестящего олова в ваннах топленных солей, примененяя нерастворимые аноды графита. II.**

Настоящее изучение составляет в общем попытку ввести в область гальванотехники среду сплавов, одновременно с применением ряда нерастворимых анодов графита. Из изучения относительно влияния температуры (для промежутка 225 ° и 350 °C) на скорость осаждения олова, выходит что при высоких температурах можно применять более высокие катодные плотности тока. Так например, при температуре в 350°C, в течении только 3 секунд, применяя 100 А/дм ^{2}, на сталь осаждается пласт олова который превосходит 5μ. Полученные напластования олова не имеют пористости и имеют коэффициент отражения около 44%.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 545
Д.К. 669.687

Р. Домнештяну, С. Рашеев: **Дифференциальный реактор для изучения кинетики каталитических гетерогенных реакции при высоком давлении. II. Статистическое изучение дисперсии продолжительности стоянки**

В настоящей работе изучали влияние дебита питания и частоты колебания на степень дисперсии в дифференциальном реакторе лаборатории, предназначенном для изучения ряда каталитических гетерогенных реакции. Применяя статистические методы, определили что дебит и частота колебания имеют реальное влияние на дисперсию в реакторе. Затем определили ответ ную функцпю, графическое изображение которой позволяет выбрать потребную частоту колебания для различных дебитов питания, таким образом чтобы дисперсия в реакторе была бы наибольшей и самой близкой к дисперсии идеального непрерывного реактора с отличным смешением.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 557
Д.К. 542.128.13

INHALT

* * *

39. Internationaler Kongress für Industrialchemie, ''Chemie und Fortschritt'', Bukarest, 7—11 September 1970. Grussansprache des Staatsratsvorsitzenden Nicolae Ceaușescu 513

L. FLORU, C. TĂBĂRĂȘANU-MIHĂILĂ

Beziehung Struktur-Absorbtion in Ultraviolett bei einigen Antrachinion-Farbstoffen 519

A. BALOG, L. BEU, E. HAMBURG

Synthese und Stereoisomerie einiger optisch aktiver Akrylhydrazone 523

D. ZĂVOIANU, FL. COCU, D. POP

Forschungen in bezug auf die Hydrolyse der Amide. Alkalische Hydrolyse einiger sekundären und tertiären Amide, Derivate des Phenylazetamids 527

M. MAN

Aspekte der Verwertung des, in der Verbunddüngerindustrie anfallenden Phosphorgipses 531

M. IENCIU

Thermodynamische Untersuchung der Reduktionsreaktionen der Kupfersulfide mit Methangas 537

I. C. RĂDUCANU

Galvanische Überzüge mit Glanzzink in Salzschmelzebädern bei Verwendung unlöslicher Graphitanoden. II..... 545

I. VODNAR

Zersetzung des Kumen-Hydroperoxyds auf Ionenaustauschern. III. Ergebnisse bei der Zersetzung des Kumen-Hydroperoxyds auf dem einheimischen Kationit ,,Vionit CS-3A' unter statischen Bedingungen 549

E. DUTKAI

Abfluss der Flüssigkeit entlang der Füllkolonnen 553

R. DOMNEȘTEANU, S. RAȘEEV

Differentialreaktor für die Untersuchung der Kinetik heterogener katalytischer Reaktionen bei hohen Drucken. II. Statistische Untersuchung der Dispersion der Standdauer 557

EL. ILIESCU, E. TĂNĂSESCU

Forschungen in bezug auf die intergranulare Korrosionsfestigkeit des rostfreien Stahls X_2Cr Ni 18—9 561

O. RADOVECI, E. ROMAN

Korrosionsfestigkeit eines rostfreien Stahls Cr — Ni — Mo — Cu in wässrigen Lösungen 564

M. TOADER, F. VOICU, D. SĂNDULESCU

Bestimmung der normalen alkalischen und verzweigten Kohlenwasserstoffe durch Gaschromatographie 568

ARBEITSSCHUTZ

VL. LAMBRINO, T. STAN, E. URSU

Untersuchung der Trennung des Berylliums in biologischem Medium mit Hilfe der Bentonite 572

KURZREFERATE

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN, AL. SAUCIUC

Verbessertes Bereitungsverfahren des Azetat-Prednisolons 530

S. SÎRBU

Ausrüstung für wissenschaftliche Forschung 544

L. Floru, C. Tărăbășeanu-Mihăilă: **Beziehung Strucktur-Absorbtion in Ultraviolett bei einigen Antrachinon-Farbstoffen**

Es wird die Abhängigkeit zwischen der Absorbtion im UV-Bereich des Spektrums des chemischen Aufbaus für eine Reihe Antrachinon-Farbstoffe untersucht und der wahrscheinliches Chromophor-System bestimmt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 519

D.K. 668.812 : 541.6

D. Zăvoianu, Fl. Cocu, D. Pop: **Forschungen in bezug auf die Hydrolyse der Amide. Alkalische Hydrolyse einiger sekundären und tertiären Amide, Derivate des Phenylazetamids**

Es wurde das Verhalten einiger sekundären und tertiären Amide, Derivate des Phenylazetamids während der alkalischen Hydrolysereaktion untersucht, um die sterischen Effekte zu bestimmen, die als Folge der Anhäufung von atomaren Gruppierungen in der Nähe des Reaktionszentrums im Übergangszustand eintreten. Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten werden die Aktivierungsparameter berechnet, die eine korrektere Auswertung des Übergangszustandes bei der Reaktion der alkalischen Hydrolyse ermöglichen.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 527

D.K. 542.938 : 547.551.42 :001.891

M. Man: **Aspekte der Verwertung des, in der Verbunddüngerindustrie anfallenden Phosphorgipses**

Es werden kurz die Wege zur chemischen Rückgewinnung des Schwefels aus Phosphorgips dargelegt der bei der Herstellung der Phosphorsäure anfällt. Gleichzeitig werden die wichtigsten Technologien beschrieben.

Der Verfasser bewertet sodann die Güte des Phosphorgipses von zwei Industrieanlagen, die als Rohstoff Kola-Apatit verwenden und weist auf die Möglichkeit hin, die störenden Verunreinigungen -lösbares P_2O_5, Fluor und Alkalien zu entfernen.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 531

D.K. 661.635.41.004.8

M. Ienciu: **Thermodynamische Untersuchung der Reduktionsreaktionen der Kupfersulfide mit Methangas**

Der Aufsatz enthält die Ergebnisse einer thermodynamischen Untersuchung der möglichen Reduktionsreaktionen der Kupfersulfide mit Methangas. Es wurde festgestellt, dass die Hauptreaktionen, die in grösserem oder geringerem Masse zum Ablauf dieses Prozesses beitragen können folgende sind: $CuS + CH_4 = Cu + C + H_2 + H_2S$; $Cu_2S + CH_4 = 2Cu + C + H_2 + H_2S$; $2CuS + CH_4 = 2Cu + C + H_2S$; $CuS + H_2 = Cu + H_2S$; $Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$; da diese Werte der thermodynamischen Potentialvariation unter 10 000 cal bei grösseren Temperaturen als 1000°C aufweisen.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 537

D.K. 546.661,221 : 522.941 : 536.8

I. C. Răducanu: **Galvanische Überzüge mit Glanzzink in Salzschmelzebädern bei Verwendung unlöslicher Graphitanoden. II**

Es wurde der Versuch unternommen in den Bereich der Galvanotechnik, ein Schmelzebad mit gleichzeitiger Verwendung einiger unlöslichen Graphitanoden einzuführen.

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur (im Bereich 225—350°C) auf die Absetzgeschwindigkeit des Zinks ergaben, dass bei hohen Temperaturen eine kathodische Dichte von höherer Stromstärke verwendet werden kann. So setzt sich bei einer Temperatur von 350°C in bloss 3 Sekunden, bei 100 A/dc^2, auf Stahl eine Zinkschicht von mehr als 5 μ ab.

Die erzielten Zinküberzüge sind porenfrei und besitzen einen Refelxtionskoeffizienten von etwa 44%

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 545

D.K. 669.687

R. Domnești eanu, S. Rașeev: **Differentialreaktor für die Untersuchung der Kinetik heterogener katalytischer Reaktionen bei hohen Drucken. II. Statistische Untersuchung der Dispersion der Standdauer**

Die Verfasser untersuchten den Einfluss der Fülleistung und der Schwenkungsfrequenz auf dem Dispersionsgrad in einem Differentialreaktor für Laboruntersuchungen heterogener katalytischer Reaktionen. Mit Hilfe statistischer Methoden wurde festgestellt, dass die Nachfüllmenge und die Schwenkungsfrequenz einen realen Einfluss auf die Dispersion im Reaktor ausüben. Sodann wurde die Ansprechfunktion bestimmt, deren graphische Darstellung die Wahl der notwendigen Schwenkungsfrequenz im Verhältnis zur unterschiedlichen Speisung ermöglicht. Es wurde auf diese Weise angestrebt, die Dispersion im Reaktor möglichst gross zu halten und den Werten in einem idealen kontinuierlichen Reaktor mit vollendeter Vermischung anzunähern.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 557

D.K. 542.128.13

SOMMAIRE

* * *

Le 39-e Congrès International de Chimie Industrielle „Chimie et Progrès", Bucarest, 7—11 septembre 1970.
Le discours de salut du Président du Conseil d'État Nicolae Ceaușescu 513

L. FLORU, C. TĂRĂBĂȘEANU-MIHĂILĂ
La relation structure-absorption en U.V. chez certains colorants anthraquinoniques 519

A. BALOG, L. BEU, E. HAMBURG
La synthèse et la stéréoisométrie de certaines arylhydrazones optiquement actives 523

D. ZĂVOIANU, FL. COCU, D. POP
Recherches sur l'hydrolyse des amides L'hydrolyse alcaline de certaines amides secondaires et tertiaires dérivées de la phénylacétamide 527

M. MAN
Aspects de la mise en valeur du phosphogypse, déchet de l'industrie des engrais complexes 531

M. IENCIU
L'étude thermodynamique des réactions de réduction des sulfures de cuivre au gaz méthane 537

I. C. RĂDUCANU
Le dépôt galvanique de l'étain luisant dans les bains de sels fondus, à l'aide d'anodes de graphite insolubles. II..... 545

I. VODNAR
La décomposition de l'hydropéroxyde de cumen sur échangeurs d'ions. III. Les résultats obtenus à la décomposition de l'hidropéroxyde de cumen sur le cationite indigène „Vionit CS-3A" dans des conditions statiques 549

E. DUTKAI
L'écoulement du liquide à la paroi des colonnes à remplissage..... 553

R. DOMNEȘTEANU, S. RAȘEEV
Réacteur différentiel pour l'étude de la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes à des pressions élevées. II. Etude statistique de la dispersion des durées de stationnement 557

EL. ILIESCU, E. TĂNĂSESCU
Recherches sur la résistance à la corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable X Cr Ni 18—9 561

O. RADOVICI, E. ROMAN
La résistance à la corrosion d'un acier inoxydable Cr — Ni — Mo — Cu en solutions aqueuses 564

M. TOADER, F. VOICU, D. SĂNDULESCU
La détermination des hydrocarbures alcaniques normaux et ramifiés par chromatographie à gaz..... 568

PROTECTION DU TRAVAIL

VL. LAMBRINO, T. STAN, E. URSU
L'étude de la séparation du béryllium du milieu biologique à l'aide des bentonites 572

BREVES COMMUNICATIONS

TH. MIRONEANU, H. W. UNTERMAN, AL. SAUCIUC
Procédé amélioré pour la préparation de la prednisolone acétate 530

S. SÎRBU
Outillage pour la recherche scientifique 544

L. Floru, C. Tărăbăşeanu-Mihăilă: **La relation structure- absorption en U.V. chez certains colorants anthraquinoniques**

On étudie la dépendance de l'absorption dans le domaine ultra-violet du spectre de la constitution chimique, pour une série de colorants anthraquinoniques et on apporte quelques précisions sur le système chromophore — probable de ceux-ci.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 519

C.D. 668.812:541.6

D. Zăvoianu, Fl. Cocu, D. Pop: **Recherches sur l'hydrolyse des amides. L'hydrolyse alcaline de certaines amides secondaires et tertiaires dérivés de la phénylacétamide**

On étudie le comportement en réaction d'hydrolyse alcaline de certaines amides secondaires et tertiaries dérivées de la phénylacétamide, en vue de délimiter les effets stériques qui interviennent par suite de l'agglomération des groupements atomiques à proximité du centre de réaction, dans l'état de transition. A l'aide des constantes de vitesse, on calcule les paramètres d'activation, qui permettent une interprétation plus correcte de l'état de transition de la réaction d'hydrolyse alcaline.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 527

C.D. 542.938:547.551.42:001.891

M. Man: **Aspects de la mise en valeur du phosphogypse, déchet de l'industrie des engrais complexes**

On présente, brièvement, les principales voies de récupération par voie chimique du soufre du phosphogypse déchet, de l'industrie de l'acide phosphorique et on décrit les technologies plus importantes.
On précise également la qualité du phosphogypse obtenu dans deux installations industrielles qui utilisent comme matière première l'apatite de Kola et on indique la manière d'éliminer les impuretés indésirables, à savoir le P_2O_5 soluble, le fluore et les alcalies.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 531

C.D. 661.635.41.004.8

M. Ienciu: **L'étude thermodynamique des réactions de réduction des sulfures de cuivre au gaz méthane**

On présente les résultats de l'étude thermodynamique des réactions possibles de réduction des sulfures de cuivre au gaz méthane. On constate que les réactions principales qui peuvent contribuer dans une mesure plus grande ou plus petite à la réalisation de ce processus sont les suivantes: $CuS + CH_4 = Cu + C + H_2 + H_2S$; $Cu_2S + CH_4 = 2Cu + C + H_2 + H_2S$; $2CuS + CH_2 = 2\ Cu + C + H_2S$; $CuS + H_2 = Cu + H_2S$; $Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$; et ceci, parce qu'elles ont des valeurs de la variation des potentiels thermodynamiques au-dessous de 10,000 cal, à des températures supérieures à 1,000°K.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 537

C.D. 546.561'221:542.941:536.7

I. C. Răducanu: **Le dépôt galvanique de l'étain luisant dans les bains de sels fondus, à l'aide d'anodes de graphite insolubles. II**

L'étude consiste essentiellement dans des essais d'introduire dans le domaine de la galvanotechnique le milieu de coulées, simultanément à l'utilisation de certains anodes insolubles de graphite.
Il résulte de l'étude concernant l'influence de la température (pour l'intervalle 225—350°C) sur la vitesse de dépôt de l'étain, que des densités catodiques de courant plus grandes peuvent être utilisées à des températures élevées. Ainsi, à la température de 350°C, en seulement 3 secondes, une couche d'étain de plus de 5 μ se dépose sur l'acier, en utilisant 100 A/dm^3.
Les couches d'étain résultées sont dépourvues de porosité et ont un coefficient de réflexion d'environ 44%.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 545

C.D. 669.687

R. Domneşteanu, S. Raşeev: **Réacteur différentiel pour l'étude de la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes à des pressions élevées. II. Etude statistique de dispersion des durées de stationnement**

On a étudié l'influence du débit d'alimentation et de la fréquence d'agitation sur le degré de dispersion dans un réacteur différentiel de laboratoire, destiné à l'étude des réactions catalytiques hétérogènes.
Au moyen de méthodes statistiques, on a déterminé que le débit et la fréquence d'agitation ont une influence réelle sur la dispersion dans le réacteur. On a déterminé ensuite une fonction de réponse dont la représentation graphique permet de choisir la fréquence d'agitation nécessaire aux différents débits d'alimentation, de manière à ce que la dispersion soit aussi grande que possible, aussi proche que possible de celle d'un réacteur idéal continu à homogénéisation parfaite.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 9, p. 557

C.D. 542.128.13

Al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială

„CHIMIE ȘI PROGRES"

București, 7—11 sept. 1970

În sala Palatului Republicii Socialiste România din București, s-a deschis în ziua de 7 septembrie 1970 cel de-al 39-lea Congres Internațional de chimie industrială.

La lucrările acestei reuniuni științifice de mare prestigiu cu tema „Chimie și progres", au participat peste 1 000 specialiști de renume din diferite ramuri ale chimiei și tehnologiei chimice, reprezentanți ai industriei și cercetării din peste 20 de țări ale lumii.

Congresul s-a desfășurat sub înaltul patronaj al președintelui Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România Nicolae Ceaușescu, expresie a prețuirii de care se bucură cercetarea științifică în acest domeniu, a importanței pe care țara noastră o acordă dezvoltării continue a relațiilor de colaborare dintre oamenii de știință, în scopul promovării progresului.

Organizarea la București a acestei manifestări științifice a reflectat prestigiul real pe care l-a dobîndit școala românească de chimie peste hotare, aprecierea succeselor obținute de țara noastră în domeniul industriei chimice, care în ultimii ani a cunoscut un înalt ritm de creștere.

Al 39-lea Congres internațional de chimie industrială continuă vechea tradiție a Societății de chimie industrială, înființată la Paris în 1917 și din care face parte și țara noastră. Congresul a dezbătut probleme din cele mai importante direcții de cercetare și aplicație ale chimiei industriale.

Lucrările Congresului s-au bucurat de o largă participare a specialiștilor din Franța, Uniunea Sovietică, S.U.A., R. F. a Germaniei, Italia, India, Cehoslovacia, Iugoslavia, Polonia, și alte state, oferind posibilitatea unui larg schimb de opinii și informații, care au prilejuit elucidarea unor probleme ce vor îmbogăți atît cercetarea științifică, cît și activitatea practică industrială.

Cel de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială de la București, a fost organizat de Consiliul Național al Cercetării Științifice, ministerele industriei chimice, petrolului, industriei alimentare, industriei ușoare, industriei miniere și geologiei, învățămîntului, Academia Republicii Socialiste România, în colaborare cu Societatea de chimie industrială.

Primiți cu vii aplauze de participanți, în prezidiul congresului au luat loc tovarășii Nicolae Ceaușescu, Emil Bodnăraș, Ilie Verdeț, Emil Drăgănescu, Manea Mănescu, precum și membri ai guvernului, conducători ai unor organisme internaționale, institute de cercetări și societăți de chimie, personalități de prestigiu în lumea chimiei din țară și de peste hotare. Printre cei prezenți la festivitatea de deschidere a lucrărilor congresului se aflau ministrul industriei chimice al R. P. Polone, Zawada Edward. La lucrările congresului a luat parte conducerea societății de chimie industrială, în frunte cu președintele său G. Fleury și Guy Pannetier, secretar general și Pierre Pelen, ambasadorul Franței la București.

Deschizînd lucrările congresului, acad. Cristofor Simionescu, președintele comitetului de organizare, a salutat în numele participanților prezența președintelui Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, Nicolae Ceaușescu, și a adus mulțumiri pentru bunăvoința de a fi acceptat ca lucrările acestei prestigioase reuniuni științifice să se desfășoare sub înaltul său patronaj.

Tema congresului, „Chimia și progresul", a menționat vorbitorul, oferă cadrul pentru un larg schimb de informații, pentru dezbateri utile și fecunde, menite să mobilizeze noi energii și valori în beneficiul societății. Aceasta cu atît mai mult, cu cît cele aproape 400 de comunicări științifice înscrise în programul congresului nostru aparțin în cea mai mare parte chimiei aplicate. Congresul va constitui, desigur, o puternică manifestare a convingerilor noastre că știința și industria chimică modernă sînt indisolubil legate de progresul general al umanității. Acestei nobile cauze merită să-i slujim cu toată pasiunea și priceperea noastră.

În aplauzele celor prezenți a luat cuvîntul președintele Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu.

CUVÎNTAREA DE SALUT A PREȘEDINTELUI CONSILIULUI DE STAT

NICOLAE CEAUȘESCU

Onorată asistență,

Stimați oaspeți,

La deschiderea lucrărilor celui de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială doresc ca, în numele Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, al guvernului și al meu personal, să vă adresez un cald salut dumneavoastră, participanților la această prestigioasă reuniune științifică internațională, pe care o găzduiește în aceste zile Capitala patriei noastre.

Congresul dumneavoastră — importantă manifestare internațională care reunește personalități de renume ale vieții științifice mondiale, precum și specialiști din domeniul practicii industriale din peste 20 de țări ale lumii — își axează lucrările pe o tematică cu profunde semnificații: „Chimia și progresul". Într-adevăr, chimia — această ramură modernă a activității științifice — pe lîngă însemnătatea sa deosebită pentru aprofundarea cercetării fundamentale, a cunoașterii teoretice, are un rol de prim rang în perfecționarea forțelor de producție și accelerarea progresului tehnic în industrie, agricultură și în alte domenii de activitate, în sporirea și diversificarea creației de bunuri materiale necesare societății.

Este știut că în zilele noastre, de amplă revoluție tehnico-științifică, care modifică în mod vertiginos condițiile creației materiale și amplifică într-o proporție nebănuită posibilitățile de valorificare a resurselor naturii în folosul omului, făurirea și dezvoltarea unei economii moderne, asigurarea progresului și prosperității generale a societății depind într-o măsură hotărîtoare de dezvoltare a potențialului științific al fiecărei țări, de eficiența și operativitatea cu care sînt promovate în activitatea practică noile cuceriri ale științei și tehnicii. În cadrul științelor, chimia ocupă o poziție deosebită, conferită în primul rînd de larga ei aplicabilitate, de multitudinea utilizării datelor ei.

Angajată plenar pe linia unor ample eforturi îndreptate spre făurirea unei economii avansate, dezvoltate multilateral, România acordă o atenție deosebită creației științifice și tehnice, asigură condiții materiale pentru desfășurarea cu bune rezultate a muncii în acest domeniu, pentru formarea de noi savanți și cercetători și perfecționarea continuă a acestora. Școala științifică românească — care are o frumoasă tradiție în domeniul chimiei — și-a adus și își aduce din plin contribuția la progresul general al țării, la sporirea avuției materiale a poporului român.

În ansamblul economiei românești, industria chimică constituie cea mai dinamică ramură industrială a țării; față de anul 1938 — apreciat drept unul din anii cei mai prosperi ai României din perioada antebelică — producția acestei ramuri este astăzi de aproximativ 70 de ori mai mare. În ultimele două decenii, industria chimică din țara noastră s-a situat an de an printre ramurile cu cel mai înalt ritm de creștere — și în același ritm înalt se prevede să se dezvolte și în viitor. Statul român investește anual fonduri însemnate pentru a asigura dezvoltarea accelerată a acestei ramuri de importanță hotărîtoare pentru progresul tehnic și economic al întregii țări și ridicarea nivelului de trai al poporului.

Solicitată în mod nemijlocit de nevoile practicii, cercetarea românească în domeniul chimiei a marcat și ea progrese importante, aducînd contribuții valoroase la îmbogățirea patrimoniului științific național. Ne exprimăm convingerea că referatele și comunicările ce vor fi prezentate în cadrul acestui congres de savanții și cercetătorii din România vor reuși să dea o imagine a progreselor înregistrate de știința românească în acest domeniu, a preocupărilor și obiectivelor de viitor ale cercetării în ramura chimiei industriale. Sîntem încredințați, de asemenea, că valoroasa participare a savanților de peste hotare la acest congres, dezbaterile ce vor avea loc vor da noi impulsuri atît cercetării românești, cît și creației științifice mondiale în domeniul chimiei. Faptul că la această reuniune iau parte — alături de oameni de știință — specialiști și conducători ai unor importante concerne și unități industriale din ramura chimiei va face ca lucrările congresului să îmbogățească cu noi date și concluzii valoroase nu numai cercetarea științifică, ci și însăși activitatea practică industrială din acest sector.

Totodată, apreciem că prezența acestor specialiști și reprezentanți ai marilor întreprinderi chimice va constitui un bun prilej pentru noi contacte directe și înțelegeri între unitățile industriei noastre chimice și întreprinderile de peste hotare, în vederea dezvoltării relațiilor lor de colaborare și cooperare, intensificării schimburilor economice.

Considerăm, stimați participanți la congres, că reuniunea dumneavoastră, care-și începe astăzi lucrările, va oferi posibilitatea de a adînci cunoașterea reciprocă, de a intensifica schimbul de opinii și colaborarea dintre dumneavoastră, spre binele și spre progresul general al științei, în folosul întregii societăți. În epoca contemporană, cînd știința a căpătat un caracter universal, nu se mai pot concepe desfășurarea izolată a muncii de cercetare, ignorarea evoluției gîndirii științifice din alte țări, a rezultatelor ce se obțin într-un domeniu sau altul al cercetării și practicii mondiale. Colaborarea tot mai strînsă dintre savanții și cercetătorii din toate țările, schimbul frecvent de valori științifice și de opinii devine astăzi o necesitate obiectivă, impusă de însuși progresul științei. Cercetarea științifică este unul din principalele domenii de afirmare a geniului creator al unei națiuni — și fiecare popor, fiecare țară, mare sau mică, poate aduce, prin savanții și oamenii săi de știință și cultură, o contribuție de preț la îmbogățirea tezaurului de gîndire și creație al omenirii.

Considerăm, de asemenea, că în zilele noastre, cînd lumea se confruntă încă cu o serie de probleme grave, cînd pe diferite meridiane ale globului mai ard flăcările războiului, mai stăruie focare de încordare și conflicte, misiunea nobilă a științei este să servească eforturile omenirii de a salvgarda pacea, de a crea un climat de încredere și colaborare fructuoasă între națiuni, de a înainta continuu pe calea progresului și civilizației.

Îmi exprim convingerea că acest congres va marca un aport însemnat la dezvoltarea colaborării savanților și cercetătorilor pentru progresul științei și, implicit, al producției materiale, în folosul întregii societăți, al vieții pașnice a popoarelor.

Vă urez din toată inima să încununați cu succes deplin lucrările congresului dumneavoastră !

Cuvîntul de salut al președintelui Consiliului de Stat a fost ascultat cu viu interes și aplaudat îndelung de întreaga asistență.

Într-o pauză a congresului

Cuvîntul delegaților străini participanți la Congres

A luat apoi cuvîntul prof. Georges Fleury, președintele Societății internaționale de chimie industrială.

Exprimînd mulțumiri președintelui Consiliului de Stat pentru participarea sa la ședința inaugurală a congresului, vorbitorul a spus: Sîntem profund impresionați față de acest interes pe care un șef de stat îl manifestă față de știința și de artele chimice, care — prin nenumăratele lor repercusiuni asupra dezvoltării industriei — contribuie atît de mult la bunăstarea popoarelor. Referindu-se la faptul că este pentru prima oară cînd Societatea de chimie industrială își ține congresul său internațional în România, Georges Fleury a subliniat că aceasta se datorește contribuției active pe care chimiștii români o aduc de mulți ani la diversele activități ale societății, la progresul industriei chimice, climatului propice pe care l-a creat cercetării în domeniul chimiei dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice române. Congresul din 1970, a spus în încheiere vorbitorul, va constitui o ocazie fericită de a realiza și întîri schimburi rodnice între reprezentanții industriei, savanți și cercetători din diferite țări, fapt care, neîndoielnic, va aduce o contribuție substanțială la progresele neîncetate ale chimiei, pentru a pune în slujba omului noi produse de o deosebită utilitate.

Salutînd deschiderea la București a unui for atît de reprezentativ al oamenilor de știință chimiști din diferite țări ale lumii, A. I. Kalinin, secretar științific la Academia de Științe a U.R.S.S., a spus: Nu este întîmplător faptul că prezentul congres s-a întrunit în România, țară care în ultimii ani a obținut succese importante în dezvoltarea producțiilor chimice. În prezent, chimia și industria chimică reprezintă ramuri de seamă ale economiei oricărei țări. Succesele chimiei industriale aduc o contribuție remarcabilă la progresul și prosperitatea întregii populații de pe glob, întrucît progresul în chimie determină mersul înainte al întregii omeniri.

În mesajul adus congresului din partea Societății de chimie a Franței, Guy Pannetier, secretar general al Societății de chimie din Franța, profesor la Facultatea de științe din Paris, a subliniat bunele sentimente pe care întreaga Franță le nutrește față de poporul român și dorința ca legăturile care unesc cele două țări — legături ce se bizuie pe afinități de origine și limbă — să devină mai vii, iar întîlnirile dintre chimiștii români și francezi mai frecvente, pentru a contribui, prin vigoarea și spiritul lor creator, la îmbogățirea tezaurului de valori ale științei.

Referindu-se la interesul deosebit acordat chimiei în România, vorbitorul a spus: Conducătorii acestei țări au înțeles că, în măsura în care chimia este pusă în slujba omului, această disciplină poate contribui la progresul general, poate să aducă omului mai multă bunăstare materială. Clarviziunea politică a Domniei-Voastre, domnule președinte al Consiliului de Stat, a spus vorbitorul, a înțeles perfect că fără chimie — știință a transformării materiei — nu există industrie, fără industrie nu există comerț, nici schimburi și, în cele din urmă, nici progres și nici bunăstare pentru om. Vă sîntem deci recunoscători că ne-ați primit și ne-ați oferit atît de generoasa dumneavoastră ospitalitate.

Luînd cuvîntul, Tadeusz Urbanski, membru al Academiei de Științe din Polonia, profesor la Institutul politehnic din Varșovia a spus: În ultimele două decenii, noi am urmărit cu mare admirație progresele deosebite ale României, în toate domeniile vieții. Am urmărit, totodată, dezvoltarea deosebită a științei chimiei și în consecință progresele aproape miraculoase ale industriei chimice românești. Trebuie să subliniez, a spus vorbitorul, că această dezvoltare n-ar fi fost posibilă fără activitatea și concepția economică a guvernului român. Consiliul Societății de chimie industrială și-a exprimat toată stima sa pentru chimia română alegînd orașul București ca loc al reuniunii noastre. Vorbitorul și-a exprimat satisfacția că lucrările congresului se bucură de înaltul patronaj al președintelui Consiliului de Stat al României, Nicolae Ceaușescu, care se interesează direct de dezvoltarea industriei chimice, precum și a cercetării în acest domeniu.

A vorbit apoi Donald, F. Othmer, profesor la Institutul politehnic din Brooklyn — New York, șeful Departamentului de inginerie chimică. Cu oarecare modestie stau aici reprezentînd marea industrie americană, a spus vorbitorul, cînd mă gîndesc la lunga istorie a contribuțiilor aduse științei și industriei noastre de România și de chimiștii săi. Interesul nostru, al tuturor, este astăzi obținerea de produse tot mai multe și mai bune din petrol. Încă înainte de acest secol, industria petrolieră românească a fost dintre cele mai avansate din lume și a exportat „Know-how" știința și tehnologia și în țara noastră, ajutînd astfel începuturile unor întreprinderi industriale care au devenit cele mai mari. Astăzi, noi constatăm în țara dumneavoastră un interes deosebit și un sprijin deosebit acordate chimiei, ramură a științei pusă în slujba tuturor, pentru o viață mai bună. Realizările chimiștilor dumneavoastră sînt recunoscute în publicațiile chimice ale lumii, unde apar lucrări de mare interes pentru chimia teoretică și industrială scrise de autori români. Din aceste contribuții, cu toții devenim mai bogați. Programul de conferințe, comunicări și schimb de idei în cadrul congresului, a spus apoi vorbitorul, constituie o stimulare și polenizare a minții fiecăruia cu lucrările și ideile altora și aceasta constituie cel mai important beneficiu al întîlnirii noastre.

Rostind cîteva cuvinte la deschiderea acestui congres internațional de chimie industrială, congres cu o temă atît de importantă — chimia și progresul — a spus Heinrich Sondheimer profesor la Universitatea din Karlsruhe, directorul Departamentului de chimia apei din Institutul pentru tehnica gazelor, încălzire și chimia apei al Universității Karlsruhe din R. F. a Germaniei, vreau să remarc faptul că România are o industrie în plin avînt și, în special, o industrie chimică în plină dezvoltare, iar pentru mine ca chimist aceasta înseamnă, categoric, progres.

Sînt sigur că cel de-al 39-lea Congres de chimie industrială, a spus în încheiere vorbitorul, va facilita intensificarea legăturilor între oamenii de știință și inginerii din toate domeniile tratate de acest congres; astfel, reuniunea noastră poate constitui o piatră de marcaj în drumul spre un viitor în care chimia și industria chimică vor contribui la progresul rapid al tuturor, al țărilor noastre.

În numele Consiliului popular al municipiului București și al cetățenilor Capitalei, Ion Cosma, primvicepreședinte al consiliului, a adresat un călduros salut participanților la cel de-al 39-lea Congres de chimie industrială și urări de succes lucrărilor congresului. Vorbitorul a arătat că Bucureștiul, gazda prestigioasei manifestări științifice, este, în același timp, și un puternic centru al industriei chimice, iar rezultatele obținute aici sînt dovada certă a atenției deosebite pe care statul român o acordă acestei importante ramuri industriale, fără de care nu poate fi concepută o economie modernă.

Prezența la congres a numeroșilor oaspeți de peste hotare, a spus în încheiere prim-vicepreședintele Consiliului popular al Capitalei, va constitui în același timp, un prilej de cunoaștere atît a orașului, cît și a marilor înfăptuiri ale poporului român, a hotărîrii sale ferme de a promova căile ce conduc la progres și colaborare fructuoasă între popoare.

Programul lucrărilor Congresului

Duminică 6 septembrie

18,30 — Coctail. Primirea participanţilor la Congres de către Primarul General al Municipiului Bucureşti.
Sala: Casa Centrală a Armatei

Luni 7 septembrie

9,30 — Deschiderea festivă a Congresului.
Sala Palatului Republicii Socialiste România:
Conferinţa plenară
« Chimia şi Progresul »
Concert simfonic susţinut de Orchestra Filarmonicii « Rapsodia română », de George Enescu.
16,00 Sesiune de comunicări.

Marţi 8 septembrie

9,00 — Prezentarea comunicărilor şi a referatelor.
12,00 — Conferinţa plenară.
16,00 — Prezentarea comunicărilor şi a referatelor.

Miercuri 9 septembrie

9,00 — Prezentarea comunicărilor şi a referatelor.
12,00 — Conferinţa plenară.
20,30 — Spectacol de balet la Opera Română din Bucureşti.

Joi 10 septembrie

9,00 — Prezentarea comunicărilor şi a referatelor.
12,00 — Conferinţa plenară.
16,00 — Prezentarea comunicărilor şi a referatelor.

Vineri 11 septembrie

9,00 — Prezentarea comunicărilor şi a referatelor.
12,00 — Conferinţa plenară.
16,00 — Şedinţa festivă de închidere a Congresului.
Aula Universităţii Bucureşti.
21,00 — Banchetul de închidere a Congresului.
Sala de marmură a Casei Centrale a Armatei.

SECŢIILE CONGRESULUI

1. Organizarea cercetărilor şi problema cadrelor.
2. Inginerie chimică.
3. Coroziune şi măsuri de protecţie contra coroziunii.
4. Combaterea poluării apei şi atmosferei.
5. Chimie analitică.
6. Combustibili şi lubrifianţi.
7. Petrochimie-Carbochimie.
8. Procese catalitice şi catalizatori.
9. Metalurgie (feroasă şi neferoasă).
10. Industrii anorganice. Îngrăşăminte chimice.
11. Industria silicaţilor (sticlă, ceramică, ciment, materiale refractare).
12. Materiale plastice şi elastomeri.
13. Industrii chimice organice diverse.
14. Produse farmaceutice.
15. Compuşi tensio-activi. Parfumerie şi cosmetică.
16. Textile şi tăbăcărie.
17. Celuloză şi hîrtie
18. Industrii alimentare.
19. Aplicaţii ale radioizotopilor.
20. Economie industrială.

◇ ◇ ◇

Lucrările Congresului s-au desfășurat sub înaltul patronaj al tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU Președintele Consiliului de Stat al Republici Socialiste România

COMITETUL DE ONOARE

PREȘEDINTE

EMIL DRĂGĂNESCU	Vicepreședinte al Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România

MEMBRI

DUMITRU POPA	Primarul General al Municipiului București
GHEORGHE BUZDUGAN	Președintele Consiliului Național al Cercetării Științifice
ALEXANDRU BOABĂ	Ministrul Industriei Chimice
NICOLAE TOADER	Ministrul Petrolului
IOAN CRĂCIUN	Ministrul Industriei Ușoare
GHEORGHE MOLDOVAN	Ministrul Industriei Alimentare
BUJOR ALMĂȘAN	Ministrul Industriei Miniere și al Geologiei
MIRCEA MALIȚA	Ministrul Învățământului
MIRON NICOLESCU	Președintele Academiei Republicii Socialiste România
BĂRĂNESCU GEORGE	Rectorul Institutului Politehnic București
BOGDAN MIHAI	Rectorul Institutului de Petrol, Gaze și Geologie, București
BUNEA PETRE	Directorul General al Grupului Petrochimic — Borzești
CEAUȘESCU ELENA	Directorul Institutului de Cercetări Chimice
COSTACHE SAVA	Directorul General al Grupului Petrochimic-Pitești
DRĂGULESCU CORIOLAN	Directorul Centrului de Chimie, Timișoara
LIVESCU JEAN	Rectorul Universității din București
MURGULESCU ILIE	Directorul Centrului de Cercetări de Chimie Fizică
NENIȚESCU D. COSTIN	Președintele Secției de Științe Chimice a Academiei Republicii Socialiste România
OLTEANU BUJOR	Directorul General al Rafinăriei Brazi
RIPAN RALUCA	Președintele filialei Cluj a Academiei Republicii Socialiste România
SIMIONESCU CRISTOFOR	Președintele filialei Iași a Academiei Republicii Socialiste România
ABELLO PASCUAL J.	Președintele Camerei de Comerț din Madrid
AGELL Y. AGELL J.	Directorul General al Societății pentru Fibre Artificiale. Președinte al Sociedad de Quimica Industrial
SIR ALLEN P.	Președintele Societății Imperial Chemical Industries
ANGULO, E.	Președinte al S.A. Calvo Sotelo
BAUMGARTNER, W.	Președinte, Director General al Societății Rhone Poulenc
DESPORTES, J. J.	Vice-Președintele Societății Ugine Kuhlmann
ECZACIBASI, N.	Fondator și Președinte al Eczacibasi Ilac Sanayii ve Ticareti A. S. Istambul
GALL, J.	Președintele Uniunii Industriilor Chimice
HANSEN, K.	Președintele Comitetului de Direcție al firmei Farbenfabriken Bayer
JANSSEN, R.	Președintele Federației Industriilor Chimice din Belgia
JEAN, P.	Președintele Societății de Produse Chimice Pechiney Saint-Gobain
MORANDI, L.	Președinte al « Federazione delle Associazioni Scientifiche e Techniche »
NESIĆ, D.	Președintele Federației Chimiștilor și Tehnologilor din Iugoslavia
PRENTZEL, F.	Președintele Comitetului de Direcție al firmei Degussa
SWAIN, R. C.	Președintele Companiei Cyanamid International
TIMM, B.	Președintele Comitetului de Direcție al firmei Badische Anilin și Soda-Fabrik AG.
DE VOGUÉ, A.	Președintele Companiei Saint-Gobain
WINGATE, H. S.	Președintele Companiei International Nickel
WINNACKER, K.	Președintele Comitetului, Directorul firmei Farbwerke Hoechst AG
ZAWADA, E.	Președintele Confederației Tehnice și Științifice a inginerilor și tehnicienilor din Industria Chimică din Polonia

COMITETUL ȘTIINȚIFIC

PREȘEDINTE

ALEXE POPESCU	Ministru-Adjunct al Ministerului Învățământului, Profesor la Universitatea București

VICEPREȘEDINTE

SUZANA GÎDEA	Prorector la Institutul Politehnic, București Profesor la Institutul Politehnic, București

MEMBRI

ABABI VASILE	Decan al Facultății de Chimiei de la Universitatea Iași
ALEXA GHEORGHE	Profesor la Institutul Politehnic-Iași
ANASTASIU STELIAN	Director Adjunct Științific la Institutul de Cercetări Chimice, București
BAGALUT FLORIAN	Director tehnic la Centrala Minieră Metalurgică din Baia Mare
BRATU EMILIAN	Decanul Facultății de Chimie Industrială de la Institutul Politehnic, București
CIORĂNESCU ECATERINA	Profesor la Institutul Politehnic, București
COCHECI VASILE	Decanul Facultății de Chimie Industrială de la Institutul Politehnic, Timișoara
CUIBAN FLAVIAN	Consilier la Consiliul Național al Cercetării Științifice

CURIEVICI ION	Decanul Facultății de Chimie Industrială de la Institutul Politehnic, Iași
DRIMUȘ IOSIF	Președintele Secției Chimie din Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Profesor la Institutul Politehnic, București
GRINDEA MISLIM	Profesor la Institutul Politehnic, Iași
HAIDUC IONEL	Decanul Facultății de Chimie de la Universitatea « Babeș Bolyai », Cluj
IONESCU CONSTANTIN	Decanul Facultății de Tehnologia Țițeiului de la Institutul de Petrol, Gaze și Geologie, București
IONESCU TUDOR	Profesor la Institutul Politehnic, București
LITEANU CANDID	Profesor la Universitatea, Cluj
MANILICI AURELIAN	Expert la Consiliul Național al Cercetării Științifice
MARCU GHEORGHE	Prorector la Universitatea, Cluj
MARINESCU ION	Director în Ministerul Industriei Chimice
MĂGUREANU ADRIAN	Expert la Consiliul Național al Cercetării Științifice
MUSCĂ GAVRILĂ	Directorul Institutului de Cercetări pentru Prelucrarea Chimică a Țițeiului, Ploiești
NEGOIU DUMITRU	Decanul Facultății de Chimie de la Universitatea, București
NICOLESCU GHEORGHE	Directorul Institutului de Cercetări pentru Piele, Cauciuc și Materiale Plastice, București
POPA GRIGORE	Profesor la Universitatea, București
RĂDULESCU SEMERALD	Directorul Institutului de Cercetări Textile, București
RAȘEEV SERGIU	Profesor la Institutul de Petrol, Gaze și Geologie, București
ROBU VIOREL	Profesor la Institutul de Petrol Gaze și Geologie, București
SOLACOLU ȘERBAN	Profesor la Institutul Politehnic, București
ȘERBAN SEVER	Directorul Institutului de Cercetări pentru Proiectarea Chimică a Gazului Metan, Mediaș
SUCIU GHEORGHE	Profesor la Institutul de Petrol, Gaze și Geologie, București
VÎNTU VALERIU	Profesor la Institutul de Petrol, Gaze și Geologie, București
ZIRNA ION	Director Adjunct la Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Prelucrarea Țițeiului, Ploiești
ZUGRĂVESCU ION	Directorul Institutului de Chimie Macromoleculară « P. Poni », Profesor la Universitatea Iași,

COMITETUL DE ORGANIZARE

PREȘEDINTE

Prof. CRISTOFOR SIMIONESCU	Președintele filialei Iași a Academiei Republicii Socialiste România

VICEPREȘEDINTE

Prof. NICOLAE BĂRBULESCU	Vicepreședinte al Consiliului Național al Cercetării Științifice

SECRETAR

Prof. NICOLESCU I. V.	Șef de catedră la Universitatea, București

MEMBRI

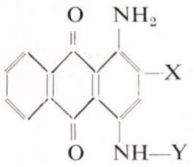
CARPOV, A.	Șef de sector la Institutul de Chimie Macromoleculară « P. Poni », Iași
CONSTANTINESCU ANTON	Director Tehnic în Ministerul Industriei Chimice
DRAGOMIR IOAN	Directorul Direcției Secretariat-Administrative a Academiei Republicii Socialiste România
DUMITRESCU ION	Director Tehnic în Ministerul Industriei Miniere și Geologiei
FILIP VASILE	Director Tehnic în Ministerul Petrolului
GROAPĂ AUREL	Directorul Centrului de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere
LALU LIVIU	Șeful Departamentului Congrese al Agenției Centrale de Turism « Carpați »
POPESCU CONSTANTIN	Expert la Consiliul Național al Cercetării Științifice
STRUGARU CONSTANTIN	Consilier în Ministerul Industriei Ușoare
ȘTEFĂNESCU ION	Profesor la Institutul Politehnic, București
STOICA VALER	Director Științific la Institutul de Cercetări și Proiectări, pentru Industria Alimentară, București
Prof. VOINEA RADU	Secretar General al Academiei Republicii Socialiste România
VÎLCEANU RADU	Conferențiar la Institutul Politehnic, Timișoara

L. Floru, C. Tărăbăşanu-Mihăilă

RELAŢIA STRUCTURĂ — ABSORBŢIE ÎN U.V. LA UNII COLORANŢI ANTRACHINONICI

Stabilirea unei relaţii între structura moleculelor organice şi absorbţia acestora în domeniul ultraviolet al spectrului, a constituit obiectul a numeroase lucrări de specialitate [1—3]. Ca o constatare generală se desprinde faptul că absorbţia în U.V. este mai mult o caracteristică a sistemului cromofor decît a moleculei ca un întreg, fiind afectată mai ales de modificări directe ale acestuia.

În comunicarea de faţă autorii şi-au propus să stabilească o corelare între constituţia chimică şi absorbţia în U.V. a unor compuşi de structură (I) a căror preparare şi comportare în calitate de coloranţi a fost prezentată în alte lucrări, [4, 5]:



(I)

unde:

X = H; OCH_3; SO_3H; CN

Y = Ar; R; SO_2Ar

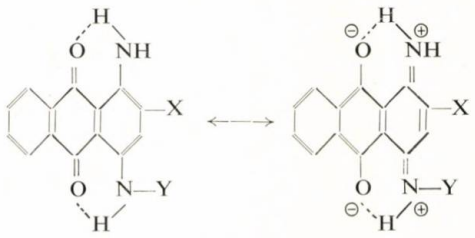
Discuţii

Analizînd structura compuşilor (I) se constată că prezenţa grupării — NH—, intercalată între restul antrachinonic şi radicalul Y va împiedica mult interacţiunea acestora printr-un efect de limitare al conjugării. Din aceste considerente, cele două structuri cromofore se vor comporta relativ independent sub aspectul absorbţiei luminii.

Conjugarea prin intermediul grupării —NH— va fi totuşi influenţată de natura radicalului Y. Atunci cînd acesta va conţine grupări care vor avea un efect atrăgător de electroni, conjugarea prin intermediul grupării —NH— va fi favorizată, iar în caz contrar mult diminuată. Oricum însă, conjugarea p — π prin intermediul atomului de azot are un aport redus la conjugarea totală a moleculei, ea fiind puţin probabilă din motive energetice. (Energia care se degajă prin extinderea conjugării este mai mică decît cea necesară saltului s → p la atomul de azot [6]).

Absorbţia luminii va fi direct afectată de natura radicalului X. În cazul în care acesta va avea un puternic efect atrăgător de electroni aportul structurilor (III) la mezomeria totală a moleculei va fi mare. Aceste schimbări structurale care măresc polarizarea iniţială a moleculei, micşorează diferenţa de energie între starea fundamentală şi cea excitată, deci va fi de aşteptat să fie însoţite de un efect batocrom direct proporţional cu efectul atrăgător de electroni al restului X.

Din contră, acele grupări X care fac structurile polarizate mai puţin probabil vor mări diferenţa de energie între starea fundamentală şi stările excitate şi introducerea lor va fi însoţită de un efect hipsocrom.

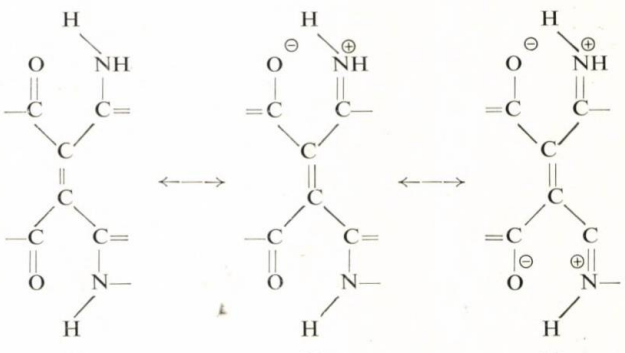


(II) (III)

Absorbţia luminii pentru coompuşii (I) se datoreşte atît structurii de bază, cît şi prezenţei unor legături de hidrogen intra şi intermoleculare, a căror prezenţă este atestată de puternica halocromie a acestor coloranţi.

Este de aşteptat deci, ca în cazul în care aportul legăturilor de hidrogen intermoleculare cu participarea grupării — NH_2 libere este mare, prezenţa unor substituenţi X foarte voluminoşi, indiferent de natura lor (electronacceptori sau electronodonori) să aibă un puternic efect hipsocrom.

Cromoforul de bază al coloranţilor de structură (I) nu este încă pe deplin stabilit. Dacă se consideră că structurile (III) au un aport substanţial la mezomeria totală a moleculei, atunci culoarea acestora poate fi atribuită cromoforului (IV) sub cele trei forme mezomere (a), (b) şi (c) în care două grupe electronodonoare şi două grupe electronoacceptoare sînt

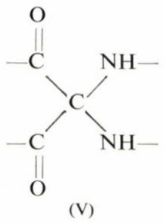


(a) (b) (c)

(IV)

conjugate prin intermediul unui lanţ de atomi de carbon. Acest cromofor poate explica culoarea pro-

duşilor (I), el fiind foarte apropiat de cromoforul indigoid (V) scris în formă *cis* (7).



(V)

Mărirea lanţului de atomi de carbon în cromoforul (IV) faţa de structura (V) trebuie să aibă drept efect o deplasare batocromă a absorbţiei, datorită extinderii lanţului de atomi de carbon implicaţi în conjugare [8].

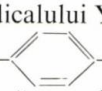
Aportul nucleului benzenic marginal, nesubstituit, din restul antrachinonic al compuşilor (I) la cromoforul de bază, aşa cum se ştie în prezent [9] este redus, motiv pentru care el nu va fi luat în consideraţie în continuare.

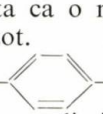
Dacă culoarea produselor (I) se datoreşte într-adevăr cromoforului IV, atunci orice modificări structurale care vor mări densitatea de electroni la azot vor avea un efect hipsocrom asupra absorbţiei, iar cele care vor micşora densitatea de electroni la azot — un efect batocrom.

Deoarece spectrele în U.V., aşa cum s-a arătat, sînt proprii unor cromofori de bază, din analiza acestora se pot trage concluzii interesante privind natura cromoforului compuşilor (I), deoarece doar acele modificări structurale care afectează direct cromoforul de bază, vor avea drept urmare modificări substanţiale ale absorbţiei în U.V.

Avînd în vedere consideraţiile arătate la analiza datelor privind absorbţia în ultraviolet a unor compuşi (I) se va urmări:

a. Influenţa radicalului Y asupra absorbţiei în U.V.

Pentru Y =  —NH—Z, măsura în care restul Z favorizează sau limitează conjugarea prin intermediul grupării —NH—, între scheletul antrachinonic şi Y, aceasta ca o măsură a probabilităţii saltului s → p la azot.

Pentru Y = SO_2—  —NH—Z gradul în care restul Z favorizează sau limitează conjugarea prin intermediul componentei separatoare sulfonamidice şi măsura în care aceste date concordă cu măsurătorile spectroscopice efectuate de I z m a i l s k i [10].

În ce măsură prezenţa unor grupări Z care favorizează conjugarea prin intermediul resturilor —NH—, respectiv —$NHSO_2$— se face simţită prin creşterea extincţiei maxime.

Se va urmări, de asemenea, dacă spectrele în U.V. ale compuşilor (I) manifestă un caracter aditiv, prezentîndu-se ca o „însumare" a absorbţiei proprii restului antrachinonic şi grupării Y.

b. Influenţa restului X asupra absorbţiei, prin favorizarea sau limitarea aportului unor structuri (III) la mezomeria totală a moleculei (modificarea densităţii electronice la azot) cît şi prin modificarea probabilităţii de stabilire a legăturilor de hidrogen intra şi intermoleculare.

c. În ce măsură grupările —NH şi —NH_2 grefate pe restul antrachinonic fac parte din sistemul cromofor al moleculei.

d. Gradul în care cuaternizarea (prezenţa unor sarcini pozitive practic localizate) favorizează extinderea conjugării şi în ce măsură acest fapt se face simţit printr-un efect batocrom şi hipercromic.

e. Prin compararea domeniului de absorbţie în U.V. pentru compuşi conţinînd cromoforul (IV) şi (V), se va urmări în ce măsură extinderea lanţului de atomi de carbon implicaţi în conjugare în cadrul cromoforului de bază poate fi pus în evidenţă printr-un efect batocrom. Aceasta pentru a vedea în ce măsură cromoforului propus i se poate atribui culoarea compuşilor (I).

Interpretarea datelor experimentale

Purificarea produselor şi modul de efectuare a spectrelor au fost descrise în lucrări anterioare [4, 5].

În tabela 1 sînt redate datele privind absorbţia în U.V. pentru o serie de compuşi I.

Influenţa radicalului Y asupra absorbţiri în U.V.

Urmărind variaţia valorii λ_{max} în funcţie de parametrul Y cînd X = — H, se constată că pe măsură ce densitatea de electroni la atomul de azot din radicalul Y scade, se înregistrează un efect batocrom direct proporţional cu această scădere.

Astfel, la colorantul 1B (obţinut prin acilarea lui 1A), această deplasare este de 6 nm. Acest efect asupra absorbţiei atestă aportul conjugării prin intermediul grupării —NH—, între radicalul Y şi restul antrachinonic. Se verifică astfel faptul că efectul de limitare a conjugării propriu restului —NH— este direct dependent de valoarea parametrului Y.

La colorantul 1C, deşi există o sarcină pozitivă localizată, valoarea λ_{max} se menţine identică cu cea proprie produsului 1B, deoarece conjugarea este întreruptă practic total prin gruparea —NHCO—CH_2—, care leagă restul piridinic de cel benzenic, în colorantul 1C.

Acilarea grupării aminice libere, la trecerea colorantului 1A în 1B, are drept urmare, aşa cum era de aşteptat, un efect hipocromic, efect care dispare prin cuaternizare (trecerea produsului 1B în 1C) cînd se înregistrează un efect hipercromic: ε_{max} = 34 800 pentru 1A şi 35 800 pentru 1C.

Extinderea acestor constatări la substanţe în care X = — OCH_3 duce la concluzii eronate.

Datorită proprietăţilor electronodonoare ale parametrului X în acest caz, aportul unor structuri III la mezomeria totală a moleculei este mult limitată şi conjugarea prin intermediul restului —NH— care leagă radicalul Y, puţin probabilă. Valorile λ_{max} pentru diverşi parametri Y se menţine, deci, în limite înguste (256,5—257 nm).

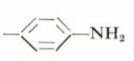
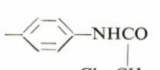
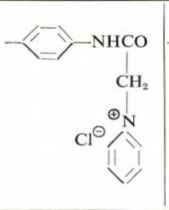
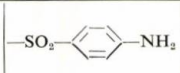
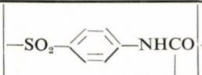
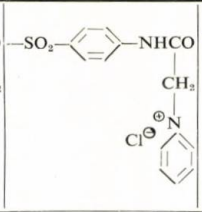
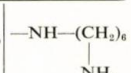
În cazul unor grupări X electronoacceptoare, de exemplu —CN, care favorizează structuri mezomere de tip III, influenţa parametrului Y asupra aportului acestora la mezomeria totală a moleculei va fi şi mai pregnantă decît pentru X = — H.

Astfel la trecerea de la colorantul 1 α la 1 γ prin cuaternizare, deplasarea maximului de absorbţie este de 11 nm.

Prezenţa unor grupări sulfonamidice în structurile I conduce la un puternic efect separator. Acest fapt concordă cu constatările lui I z m a i l s k i. Interacţiunea

Tabela 1

DATE PRIVIND ABSORBȚIA ÎN U.V. PENTRU O SERIE DE COMPUȘI (I) (COL. NR. λ_{max} în nm, ε_{max})

Y \ X							
H	1A 250 34 800	1B 256 29 544	1C 256 35 974	2A 251 422 511	—	2C 252 61 423	3A 247 2 6 950
OCH_3	1[a] 257 47 729	1[b] 256,5 32 637	1[c] 257,5 33 594	2[a] 255 10 974	2[b] 256,5 51 920	2[c] 257,5 32 381	3[a] 256 37 258
SO_3H	1 255 32 754	—	—	2 251,5 40 477	—	—	3 252,9 95 333
CN	1 249 33 012	—	1 260 21 299	—	—	—	—

restului antrachinonic cu gruparea Y fiind practic nulă, valorile λ_{max} chiar la modificări puternice sub aspectul electronodonor, respectiv electronoacceptor, ale parametrului Y rămîn practic constante.

Astfel, la introducerea unei sarcini pozitive în restul Y — colorantul 2C, respectiv 2 — nu se înregistrează deplasări ale maximului de absorbție mai mari de 1 nm.

Este interesantă compararea efectului parametrului Y cînd acesta este un rest aromatic, cu cazul în care acesta este un rest alifatic. Comparînd astfel coloranții din coloana 1 cu cei din coloana 7 a tabelei 1, se constată în toate cazurile un efect hipsocrom la modificarea lui Y din rest aromatic în rest alifatic. Acest fapt arată că gruparea —NH— nu întrerupe conjugarea, ci doar o limitează, păstrîndu-se interacțiunea Y — rest antrachinonic.

Influența radicalului X asupra absorbției în U.V., cînd Y = constant

Faptul că nu se poate stabili o corelare directă între valorile parametrului X și datele privind absorbția în UV a compușilor de structuri I, poate fi atribuit efectului diferit pe care radicalii X îl au asupra legăturilor de hidrogen intra și intermoleculare, atît prin efecte sterice și de polarizare, cît și prin apariția unor noi posibilități de formare a unor legături de hidrogen. Efectul batocrom înregistrat pentru X = SO_3H (este vorba de un substituent electronoacceptor și în consecință este de așteptat un efect batocrom) poate fi atribuit și acestui ultim fapt. Astfel la trecerea colorantului 1A în produsul 1, acest efect este concretizat printr-o deviație cu 5 nm a absorbției maxime; constatarea rămîne valabilă și la trecerile 2A → 2 și 3A → 3.

Ca o constatare interesantă, se arată că pentru X = OCH_3 se înregistrează în majoritatea cazurilor un efect batocrom neașteptat în comparație cu produsele de bază pentru care X = H, cu excepția trecerii colorantului 1C în derivatul 1[c] prin cuaternizare, cînd efectul este slab hipsocrom ($\Delta\lambda_{max}$ = = 1,5 nm). Acest fapt nu a putut fi explicat de autori pînă în prezent.

Cromoforul de bază al coloranților de structuri (I)

Constatarea că toate modificările efectuate asupra resturilor Y sau X, nu afectează puternic absorbția în ultraviolet constituie un argument, că aceste grupări nu fac parte din sistemul cromofor.

Avînd în vedere efectul comparativ al grupărilor X și Y, se constată că în toate cazurile, modificări ale parametrului X afectează mult mai mult absorbția în UV decît modificări ale parametrului Y.

Explicația constă în faptul că influența parametrului X asupra probabilității unor structuri (III) este mult mai mare, deoarece transmiterea efectelor inductive și electromere nu este limitată de prezența unor componente separatoare, ca în cazul restului Y. Pe de altă parte, modificarea polarității prin legături de hidrogen inter și intramoleculare este direct afectată de natura restului Y.

Comparînd absorbția cromoforului (IV) cu aceea a cromoforului (V), se constată o mare analogie. Produsele conținînd cromoforul (V) absorb toate în domeniul 250—300 nm [3], domeniu de absorbție identic cu cel al produselor de structuri I. Acest fapt, corelat cu influența relativ mai puternică a modificărilor parametrului X asupra absorbției în U.V., duce la concluzia că gruparea NH_2 liberă pe restul antrachinonic este inclusă, cel puțin parțial, în sistemul cromofor, deci aportul unor structuri (III) la mezomeria totală a moleculei este însemnat.

În toate cazurile discutate, spectrele nu au manifestat, așa cum era de așteptat, un caracter aditiv.

Concluzii

a. S-a studiat influența parametrilor X și Y asupra absorbției în ultraviolet în cazul unor coloranți de structuri I. Variația înregistrată pentru valorile λ_{max} atestă aportul însemnat a unor structuri III la mezomeria totală a moleculei.

b. Efectul separator, propriu unor resturi — NH—, respectiv — $NHSO_2$ —, se manifestă în concordanță cu constatările lui Izmailski. Astfel influența restului Y asupra absorbției în U.V. este redusă; se menționează totuși că spectrele cercetate nu au manifestat un caracter aditiv.

c. Faptul că influența restului X asupra absorbției nu a putut fi direct corelată cu efectul electronodonor, respectiv electronoacceptor al acestuia, atestă existența legăturilor de hidrogen intra și intermoleculare.

d. Toți coloranții de structură generală (I) absorb în ultraviolet pe domeniul 250—280 nm, domeniu spectral propriu unor cromofori de tip (IV) și (V).

Bibliografie

1. Dorfman, L. În: Chem. Rev., **53**, 1953, p. 47.
2. Ferguson, H. N. În: Chem. Rev. **43**, 1948, p. 385.
3. Klessinger, M. și Lüttke, W. În: Chem. Ber., **97**, 1964, p. 2 342.
4. Sanielevici, H. Reichel, J. și Floru, L. În: Rev. Chim. **12**, 1969, p. 717—727.
5. Sanielevici, H., Reichel, J. și Floru, L. În: Rev. Chim. **1**, 1970, p. 13.
6. Roberto, J. D. Molecular Orbital Calculations (trad. în lb. rusă) I.I.L., Moscova, 1963, p. 42.
7. Klessinger, M. În: Tetrahedron, **22**, 1966, p. 3 355.
8. Klessinger, M. și Lüttke, W. În: Tetrahedron, **19**, Suppl. 2, 1963, p. 315.
9. Kelssinger, M. și Lüttke, W. În: Chem. Ber. **99**, 1966, p. p. 2 136.
10. Ismailski, V. A. și Cecegoeva, E. V. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR **166**, nr. 1, 1966. p. 114.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

SECȚIA DE CHIMIE

Comisia de chimie analitică

PROGRAM DE CONFERINȚE ORGANIZATE ÎN ANUL 1970

GRUPUL DE CHIMIE ANALITICĂ — BAIA MARE

28 MAI 1970

Consfătuire:

1. Posibilitățile actuale de îmbunătățire a metodelor de analiză aproduselor miniere.

Chim. MIHALKA ȘTEFAN — ICPMMN

2. Introducerea de noi metode de analiză instrumentală. Stadiu actual și perspective.

Fizician BĂRBUȘ A. — ICPMMN

3. Discuții asupra îmbunătățirii metodicei de probare.

Chimist MIHALKA ȘTEFAN

4. Analiza fizico-chimică a conținuturilor mici de metale din produsele miniere.

Ing. IDEREAN IOAN
Chimist VARGA ALEXANDRU

27 IUNIE 1970

Performanțele comparative a metodelor de analiză folosite la dozarea elementelor din produsele miniere

1. Compararea metodelor polarografice.

Referent: tehn. PAPP ZOLTAN — Laborator central din cadrul Centralei Minelor și Metalelor Neferoase.

2. Compararea metodelor chimice.

Referent: chim. VARGA ALEXANDRU — Laborator central din cadrul Centralei Minelor.

3. Compararea metodelor docimazice.

Referent: Ing. IDERAN IOAN — Laborator central din cadrul Centralei Minelor.

4. Compararea metodelor chimice cu cele instrumentale (raze X).

Referent: fiz. BĂRBUȘ AUREL — ICPMMN

26 SEPTEMBRIE 1970

Metodele de analiză a elementelor rare

1. Dozarea spectrofotometrică a wolframului.

Referent: chim. MIHALKA ȘTEFAN — ICPMMN

2. Dozarea polarografică a seleniului.

Referent: tehn. PAPP ZOLTAN — Laborator Central.

3. Dozarea spectrofotometrică a bismutului.

Referent: chimist VARGA ALEXANDRU.

4. Metodele de dozare a stibiului.

Referent: ing. KOLOZSVÁRI PETRU — UMMN

31 OCTOMBRIE 1970

Perfecționarea metodelor de analiză a metalelor pure

1. Cercetări în legătură cu dozarea impurităților din cuprul electrolitic.

Referenți: ing. KOLOZSVARI PETRU, ing. NEMEȘ IOSIF — UMMN

28 NOIEMBRIE 1970

Controlul poluării atmosferei și a apelor

1. Determinarea gradului de prăfuire a locurilor de muncă în subteran.

Referent: chim. COSMA LUCIA — ICPMMN

2. Determinarea noxelor din atmosferă.

Referent: chim. MUNTEANU VIORICA — Inspectoratul Sanitar de Stat.

3. Analiza apelor reziduale.

Referent: tehn. IEDERAN GABRIELA — ICPMMN

26 DECEMBRIE 1970

Analiza zgurilor metalurgice

1. Determinarea elementelor utile.

Referent: chim. VIGH ȘTEFAN — UMMN

2. Analiza elementelor din gangă.

Referent: ing. KOLOZSVÁRI PETRU — UMMN

3. Analiza zgurilor prin spectrometrie de raze X.

Referenți: fiz. BĂRBUȘ AUREL, tehn. BOLOGA LUCIAN — ICPMMN.

GRUPUL DE CHIMIE ANALITICĂ DIN BRAȘOV

26 MAI

Spectroscopia cu absorbție atomică
Ing. MANOLIU CAROL — Petrochimie Ploiești

30 IUNIE

Cromatografia de gaz și aplicarea ei la determinările impurităților din acetatul de vinil.
Chim. DRĂGHICI RODICA — Uzinele Chimice Rîșnov

29 SEPTEMBRIE

Cromatografia în strat subțire; principii și domenii de aplicare
Dr. ROTBĂCHER HANS — Institutul Politehnic-Brașov

27 OCTOMBRIE

Analiza termo-diferențială, termo-gravimetrică și derivatografia
Dr. BEDNAR HORST — Institutul Politehnic — Brașov
Ing. CHIFOR AUGUSTIN — Uzinele Chimice — Rîșnov

24 NOIEMBRIE

Rezonanța magnetică nucleară
Ing. SILBERG — Cluj

29 DECEMBRIE

Metoda complexonometrică și aplicarea ei în laboratoarele uzinale.
Ing. FĂTU CONSTANTIN — Uzinele de Autocamioane — Brașov

A. Balog, Lucia Beu și Erica Hamburg

SINTEZA ȘI STEREOIZOMERIA UNOR ARILHIDRAZONE OPTIC ACTIVE

În două sesiuni științifice anterioare [1, 2], s-a arătat că cei trei izomeri izolați de la fenilhidrazona α-cianglioxalatului de etil, cu p.t. 87°C (α); 127—130°C (β) [3] și 157° (γ) [4] au structuri diferite.

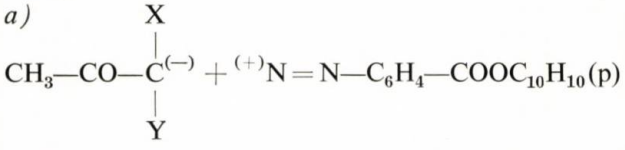
Acest tip de hidrazone au format obiectul a numeroase studii de tautomerie, stereoizomerie și mezomerie pe cale spectroscopică în U.V., I.R., rezonanță magnetică nucleară, precum și prin metoda atomilor marcați cu tritiu [5, 6]. Pe baza comportării lor chimice și a spectrelor de absorbție în I.R., în multe cazuri s-a putut stabili care sînt formele α și β ale stereoizomerilor hidrazonelor [7—9].

Pentru lămurirea unor probleme structurale s-a reluat sinteza celor trei izomeri menționați și totodată, s-au găsit și condițiile pentru sinteza directă a două forme a fenilhidrazonei α-cianglioxalatului de mentil, cu p.t.: 114—116°C (α_1) și 85—87°C (β_1).

Hidrazonele stereoizomere optic active, care satisfac condițiile de stabilitate, oferă o nouă posibilitate de studiu în ceea ce privește problemele structurale. Acest fapt a determinat sintetizarea unei serii de arilhidrazone optic active. Numărul arilhidrazonelor optic active cunoscute în literatura de specialitate este foarte redusă [10—12].

S-au preparat cîțiva reprezentanți din această serie prin cuplarea sărurilor de diazoniu cu metil, respectiv metilen activ, α-acilat, după următoarele ecuații:

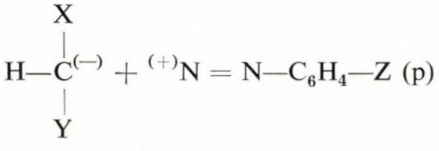
a)



X: C_6H_5 : C_6H_5CO

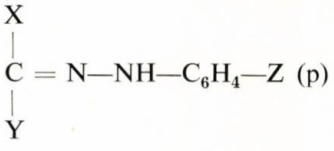
Y: CN ; CH_3

b)



X: CN	CN
Y: $COOC_2H_5$;	$C_6H_4—NO_2$ (p) ;
Z: H, $COOC_{10}H_{19}$	$COOC_{10}H_{19}$
X: CH_3CO	CH_3CO
Y: C_6H_5CO ;	CH_3CO;
Z: $COOC_{10}H_{19}$	$COOC_{10}H_{19}$
X: CN	
Y: $COOC_{10}H_{19}$	
Z: H, $COOC_2H_5$	

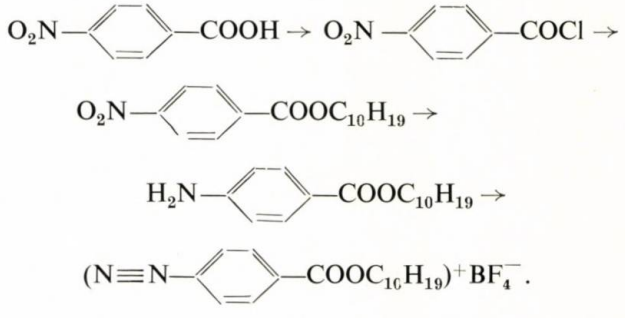
În ambele cazuri, *a* și *b*, se obține în final, o arilhidrazonă de tipul:



Substanțele de bază optic active cianacetatul de L-mentil și fluoroboratul de *p*-(carboximentil)-fenildiazoniu au fost preparate după metode diferite față de cele date în literatură [11, 13—15].

Cianacetatul de L-mentil a fost preparat prin esterificarea acidului cianacetic cu L-mentol în benzen, în prezența acidului *p*-toluensulfonic.

Fluoroboratul de *p*-(carboximentil) fenildiazoniu a fost sintetizat după următoarea succesiune de reacții:



Esterificarea clorurii acidului *p*-nitrobenzoic a fost efectuată la rece în piridină cu L-mentol, iar reducerea esterului L-mentilic al acidului *p*-nitrobenzoic, în dioxan, la temperatura camerei, în prezența catalizatorului de paladin pe cărbune. Diazotarea s-a efectuat analog diazotării anestezinei [16], iar pentru sinteza *p*-(carboximentil) 3-fenilhidrazonei 2,3,4-pentantrionei s-a plecat de la sarea de potasiu a acetilacetonei în alcool [17].

Deoarece din punct de vedere sintetic și teoretic o importanță deosebită o prezintă izomerii α, β și γ ai fenilhidrazonei cianglioxalatului de etil, respectiv α_1, β_1 a cianglioxalatului de L-mentil se va insista în mod special asupra acestora.

Tabela 1

ARILHIDRAZONE DE FORMA $\begin{matrix} X \\ | \\ C \\ | \\ Y \end{matrix} = N-NH-C_6H_4 = Z(p)$

Nr. crt.	Substituenţii X	Y	Z	Randamentul, %	P.T., °C (solvent)	$[\alpha]_D^{22}$ (solvent)	Formula brută (G.M.)	Analiza calculat	Analiza găsit		U.V. (MeOH) max. (nm) (E. 10^{-3})	I. R. ν NH	I. R. νC≡N	I. R. νC=O
								C H N	C H N					
1	CN	$COOC_2H_5$	H	95	87 (MeOH)	—	$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (217,2)				354(23,50)	3230	2210	1750
	CN	$COOC_2H_5$	H	90	127—130 (MeOH)	—	$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (217,2)				350(23,40)	3160	2220	1690
	CN	$COOC_2H_5$	H	75	157 (MeOH)	—	$C_{11}H_{11}N_2O_2$ (217,2)				352(23,80)	3220	2210	4517
2	CN	$COOC_{10}H_{19}$	H	70	114—116 (hexan)	—89(c = 1, MeOH) —57(c = 1, diox) —90(c = 1, AcOH)	$C_{19}H_{25}N_3O_2$ (327,4)	69,69 7,68 12,83	69,82 8,10 12,79		360(24,40)	3220	2220	1700
	CN	$COOC_{10}H_{19}$	H	55	85—87 (MeOH)	—100(c = 1, MeOH) —101(c = 1, diox) —112(c = 1, AcOH)	$C_{19}H_{25}N_9O_2$ (327,4)				360(23,80)	3180	2280	1700
3	CN	$COOC_{10}H_{19}$	$COOC_2H_5$	96	129—130 (MeOH)	—72(c = 1, MeOH)	$C_{22}H_{29}N_3O_4$ (399,4)	66,15 7,31 10,53	65,98 7,53 10,38		360(32,00)	2950	2250	1750
4	CN	C_6H_5	$COOC_{10}H_{19}$	98	147—149 (MeOH)	—56,4(c = 1, MeOH)	$C_{25}H_{29}N_3O_4$ (403,5)	74,41 7,24 10,41	74,60 7,60 10,21		360(32,00)	3300	2220	
5	CN	$COOC_2H_5$	$COOC_{10}H_{19}$	95	112—116 (Bzn-Eter petrol)	—54,6(c = 1, MeOH)	$C_{25}H_{29}N_2O_4$ (399,4)	66,15 7,31 10,53	66,36 7,60 10,30		360(31,40)	2941	2220	1695
6	CN	C_6H_4—NO_2 (p)	$COOC_{10}H_{19}$	95	162—164 (MeOH)	—63,9(c = 1, diox)	$C_{25}H_{28}H_4O_4$ (447,6)	66,93 6,31 12,50	67,20 6,50 12,31		400(40,00)	3400	2220	1695
7	CH_3	C_6H_5 — CO	$COOC_{10}H_{19}$	—	171—174 (MeOH)	—27,3(c = 0,25, MeOH)	$C_{26}H_{32}N_2O_3$ (420,5)	74,26 7,66 6,66	74,05 7,80 6,38		350(31,30)	3000	—	1695
8	CH_3CO	CH_3CO	$COOC_{10}H_{19}$	77	82—83 (MeOH)	—67,2(c = 1, diox)	$C_{22}H_{30}N_2O_4$ (386,4)	68,39 7,81 7,25	68,68 7,97 7,60		360(29,20)	3000	—	1706 1681
9	CH_3CO	C_6H_5CO	$COOC_{10}H_{19}$	67	151—154 (AcOH)	—38,8(c = 1, MeOH)	$C_{27}H_{32}N_2O_4$ (448,5)	72,31 7,19 6,29	72,39 7,38 6,06		360(27,00)	3000	—	1718 1695

Substanțele preparate și caracteristicile lor sînt redate în tabela 1.

Pentru condensarea M a y e r [10], sarea de diazoniu s-a folosit sub formă de fluoroborat de fenildiazoniu cristalizat. Lucrînd în mediu de acetonitril, în prezența unui echivalent de trietilamină, plecînd de la cianacetat de etil, s-a obținut izomerul α, iar în acid acetic glacial, în prezența unui exces de acetat de sodiu, izomerul β. Izomerul γ Rothenburg s-a preparat din combinația N-potasată corespunzătoare prin precipitare cu acid clorhidric sau bioxid de carbon.

Izomerul α_1 al esterului mentilic s-a obținut în mediu de acid acetic glacial în prezența acetatului de potasiu, izomer ce în soluție metanolică sau dimetilsulfoxidică trece în izomerul β_1, care, la rîndul lui, s-a preparat și direct în soluție de dimetilformamidă, în prezența unei baze organice (diciclohexilamină, N-metildiciclohexilamină) sau acetat de potasiu.

Cei trei izomeri α, β și γ furnizează un singur derivat N-etoxicarbonilat, cu p.t. 143—146°C (în [3] se indică 105—107°C).

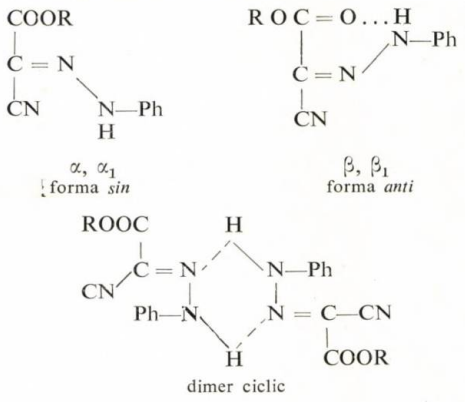
Efectuînd cromatografierea în strat subțire pe suport de silicagel, folosind drept solvent benzen-acetonă (10 : 0,6) și developînd cu hidroxid de potasiu metanolic, în cazul izomerilor β și γ dizolvați în prealabil în metanol apar două pete cu Rf identice ca înălțime și intensitate, iar în cazul izomerului α locul celor două pete este identic cu petele izomerilor β și γ, dar intensitățile sînt inversate.

H a n t z s c h [7] a semnalat că în timpul operațiilor de cristalizare izomerul α se impurifică cu izomerul β și ajunge la concluzia că între cei doi izomeri se stabilește un echilibru fapt confirmat și de datele experimentale obținute de autori. Izomerii α_1 și β_1 dizolvați în acetonă și cromatografiați dau o singură pată diferită ca Rf.

Spectrele U.V., după cum reiese din tabelă, sînt spectre tipic de fenilhidrazone [18, 19], cu maxime la 350—360 și 245—270 nm. Deplasarea maximului la 400 nm în cazul substanței 6 din tabela 1 se datorește prezenței grupării nitro în poziția para. În ceea ce privește spectrele de absorbție în U.V. ale izomerilor α, β, γ și α_1, β_1 sînt foarte asemănătoare și aproape se suprapun, diferind între ele numai prin intensitatea maximelor.

Spectrele de absorbție în I.R. ale izomerilor esterilor etilici sînt net diferite și pledează pentru o structură hidrazonică. În cazul izomerilor izolați frecvențele caracteristice ale ν_{NH} apar la 3 250, 3 170 și 3 220 cm^{-1}, diferind între ele în ceea ce privește forma și intensitatea. Izomerul α are două sub maxime caracteristice la 3 110 și 3 060 cm^{-1}. Frecvențele $\nu_{C=O}$ ale izomerilor α și γ apar la 1 750 și 1 747, care la cianacetatul de etil și mentil are valoarea de 1 756 cm^{-1}. La izomerul β se observă o deplasare considerabilă a frecvenței la 1 690 cm^{-1}.

Spectrul izomerului α arată o mare asemănare cu spectrul izomerului α_1 și pledează pentru lipsa legăturii de hidrogen [8], ca atare se poate atribui forma *sin*, iar la izomerii β și β_1 care dovedesc prezența unei legături de hidrogen, forma *anti*. Spectrul izomerului γ dovedește lipsa legăturii de hidrogen de tipul N — H ... O = C și în analogie cu raționamentul dat de S o h a r [20] și colaboratorii se consideră că acest izomer este un dimer ciclic:



În concluzie, pe lîngă sinteza a o serie de noi arilhidrazone s-a trecut și la izolarea formelor stereoizomere optic active ce oferă o nouă posibilitate de studiere a problemelor de izomerie, tautomerie și mezomerie ale hidrazonelor [5], precum și a mecanismelor de izomerizare urmărite polarimetric. În lucrările următoare se va face o analiză a izomerilor izolați și la celelalte substanțe din tabelă.

Partea experimentală

Punctele de topire sînt necorectate.

Activitatea optică a fost determinată cu un polarimetru tip Metra Praha 400.

Spectrele U.V. au fost determinate cu un spectrofotometru Zeiss VSU-1, în regiunea de 210—400 nm (47,000—25,000 cm^{-1}), iar spectrele I.R. pentru izomerii α, β, γ și α_1, β_1 au fost determinate cu un aparat Carl Zeiss Jena U.R.-10, iar pentru restul substanțelor din tabelă cu un aparat tip Perkin-Elmer, model infracord 137 B.

Pentru cromatografiere pe strat subțire s-a folosit Kieselgel de 0,08 mm Merck.

Microanalizele au fost efectuate în laboratorul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, Filiala Cluj.

Cianacetat de L-mentil

Un amestec de 30 g L-mentol, 18 g acid cianacetic, 160 ml benzen, 1 g acid *p*-toluensulfonic se aduce la reflux, folosindu-se un dispozitiv Dean-Steark. Esterificarea durează 4 ore, după care solventul se îndepărtează la vid, iar reziduul se recristalizează din etanol. Randament 31,5 g $[\alpha]_D^{22} = -81°C$ (c = 1, EtOH), p.t. = 82—85°C (lit. [11] se indică 83—84°C).

Esterul L-mentilic al acidului p-nitrobenzoic

20 g de clorură a acidului *p*-nitrobenzoic se suspendă în 100 ml piridină, după care se răcește cu gheață, și sub agitare se tratează cu 16 g L-mentol. Amestecul obținut se păstrează la frigider pînă a doua zi cînd se toarnă sub agitare peste gheață. Precipitatul obținut se filtrează și se spală cu apă. Umed fiind, se recristalizează din etanol. Randament 25 g, $[\alpha]_D^{22} = -78°C$ (c = 1, MeOH), p.t. = 64—66°C (lit. [13] 61—63°C).

Esterul L-mentilic al acidului p-aminobenzoic

25 g ester L-mentilic al acidului *p*-nitrobenzoic se dizolvă în 300 ml dioxan ce conține 15 g catalizator paladiu pe cărbune (2%). Hidrogenarea are loc sub agitare la temperatura camerei timp de aproximativ 2 ore, pînă ce nu se mai consumă hidrogen. Soluția astfel hidrogenată se filtrează, după care se îndepărtează solventul prin distilare la vid. Reziduul se reia cu apă, distilarea continuă pînă ce produsul se solidifică. Substanța obținută se filtrează, se spală cu apă și se usucă, se recristalizează din benzină de extracție. Randament 19 g, $[\alpha]_D^{22} = -79{,}9°C$ (c = 1, MeOH), p.t. 91—92°C (lit. [14, 15], p.t. 85—86°C).

Fluoroboratul de p-(carboximentil) fenildiazoniu

20 g ester L-mentilic al acidului *p*-aminobenzoic se dizolvă la cald pe baia de apă, timp de o oră, într-un amestec format din 30 ml apă, 20 g acid clorhidric, concentrat și 30 g acid acetic glacial. Se răcește cu un amestec de gheață și sare, după care sub o agitare puternică amestecului i se picură o soluție formată din 8 g azotit de sodiu în 12 ml apă, adăugarea se conduce astfel ca temperatura să nu depășească 7°C. După terminarea diazotării agitarea se mai continuă la rece încă 20 min, apoi se adaugă 25 g acid fluoroboric, continuînd agitarea încă 30 min. Se filtrează și se spală cu 10 ml apă răcită, 20 ml metanol răcit și de 2 ori cu 20 ml eter răcit. În final se obțin 27 g substanță albă cristalină foarte stabilă.

Fenilhidrazona α-cianglioxalatului de etil

Izomerul α: 1,2 g cianacetat de etil se dizolvă în 20 ml acetonitril la care se adaugă sub agitare 1 g de fluoroborat de fenildiazoniu. La acest amestec sub răcire se picură 3 ml trietilamină. Se păstrează o oră la temperatura camerei, după care amestecul se toarnă peste 500 ml apă. Precipitatul obținut după filtrare, spălare cu apă și uscare, randament 95%, se recristalizează din metanol, obținîndu-se, în final, un produs cu p.t. 83—87°C.

Izomerul β: 20 g cianacetat de etil se dizolvă în 100 ml etanol. La această soluție se adaugă 20 g acetat de sodiu dizolvat în 200 ml etanol apos 50%. La această soluție răcită sub 0°C se adaugă sub agitare 16,5 g fluoroborat de fenildiazoniu. Precipitatul galben obținut, randament 90%, după recristalizare din benzină de extracție sau metanol are p.t. = = 127—130°C.

Izomerul γ: 1,5 g sare de potasiu a izomerului α sau β se reia în 150 ml apă, se filtrează și se precipită fie cu acid clorhidric 10%, fie cu bioxid de carbon. Se izolează un produs galben-citron, care după recristalizare din metanol are p.t. = 157°C.

Fenilhidrazona α-cianglioxalatului de L-mentil

Izomerul α_1: 2,3 g cianacetat de L-mentil se dizolvă în 40 ml acid acetic; la această soluție se adaugă sub agitare 1 g fluoroborat de fenildiazoniu și 4 g acetat de potasiu dizolvat în 20 ml acid acetic. Amestecul de reacție se păstrează 48 de ore la temperatura camerei, după care se toarnă peste 500 ml apă. După filtrare, spălare și uscare se recristalizează din hexan, obținîndu-se un produs cu p.t. 112—115°C, care după o nouă recristalizare din metanol coboară la 85—87°C (izomerul β_1).

Izomerul β_1: 2,3 g cianacetat de L-mentil se suspendă în 25 ml dimetilformamidă. Sub agitare la temperatura camerei se adaugă 1 g fluoroborat de fenildiazoniu și 3 g acetat de potasiu în 3 ml apă. Amestecul de reacție se păstrează la temperatura camerei 48 de ore, după care se încălzește la 50°C timp de 2 ore. Se toarnă peste 500 ml apă. Recristalizat din metanol are p.t. 85—87°C.

Fenilhidrazone optic active

Metoda A: 0,01 moli substanță cu metin activ se dizolvă în 10 ml acid acetic glacial la care se adaugă 5 ml trimetilborat. Soluția astfel obținută se răcește și i se adaugă sub agitare 0,01 mol fluoroborat de *p*-carbomentoxifenildiazoniu. Peste 10 min se mai adaugă o soluție formată din 5 g acetat de sodiu în 10 ml acid acetic glacial. Amestecul obținut se lasă la temperatura camerei pînă a doua zi, cînd se toarnă sub agitare peste 500 ml apă. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Se recristalizează din solvenții indicați în tabela 1.

Metoda B: 0,01 moli substanță cu metilen activ se dizolvă în 15 ml acid acetic glacial și 5 ml trimetilborat. Amestecul de reacție se răcește și se adaugă sub agitare 0,01 moli fluoroborat de *p*-carbomentoxifenildiazoniu în porțiuni, după care amestecul se mai agită o oră la temperatura camerei, apoi se lasă în repaus pînă a doua zi, cînd se prelucrează ca la metoda A.

Metoda C: 1,4 g sare de potasiu a acetilacetonei [17] se suspendă în 30 ml acetonitril. Se răcește și se adaugă sub agitare în porțiuni 3,6 g fluoroborat de *p*-carbomentoxifenildiazoniu, se lasă apoi în repaus la temperatura camerei pînă a doua zi, cînd se toarnă peste 500 ml apă. Precipitatul obținut după recristalizare din metanol are p.t. = 82—83°C.

Bibliografie

1. Balog, A. și Beu, L. Lucrare prezentată la Sesiunea științifică festivă — 150 ani de la înființarea primelor cursuri de inginerie, București noiemb. 1968.
2. Balog, A. și Beu, L. Lucrare prezentată la Conferința republicană de chimie fizică generală și aplicată, sept. 1968.
3. Krückeberg, F. În: J. Prack. Chem. **2**, 49, 1905, p. 321.
4. Rothenburg, R. În: Ber. **27**, 1894, p. 685.
5. Simon, H. și Moldenhauer, W. În: Ber., **100**, 1967, p. 1949.
6. Yao, H. și Resnick, P. În: J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 3 514.
7. Hantzsch, H. și Thomson, K. În: Ber., **38**, 1905, p. 2 266.
8. Ramirez, F. și Kirby, A. În: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 1 037.
9. Thesing, J. și Witzel, D. În: Chem. Ber., **88**, 1955, p. 119.
10. Parmenter. S. Organic Reactions X, **I**, Ed. John Wiley and. Sons, Inc. New York 1959.
11. Bowack, D. și Lapworth, A. În: J. Chem. Soc., **85**, 1904, p. 42.
12. Lapworth, A. În: J. Chem. Soc. **83**, 1903, p. 1 114.
13. Taft, R., Newman, M. și Verhvek, F. În: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 4 511.
14. Cohen, J. și Armes, H. În: J. Chem. Soc. **87**, 1905, p. 1 191.
15. Graham, D. În: J. Chem. Soc., **87**, 1905, p. 1 193.
16. Schilmann, G. și Winkelmüller, W. Organic Sinthesis, II, Ed. John Wiley, New York 1950, p. 299.
17. Beu, L., Balog, A. și Gönczy, F. În: Rev. Chim., **1**, 1969, p. 28.
18. Yao, H. În: J. Org. Chem., **29**, 1964, p. 2 959.
19. Yao, H. și Resnick, P. În: J. Org. Chem. **30**, 1965, p. 2 832.
20. Sohar, P., Nytrai, J., Zauer, K. și Lempert, K. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **58**, 1968, p. 31.

D. Zăvoianu, Fl. Cocu și Daniela Pop

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI AMIDELOR

Hidroliza alcalină a unor amide secundare și terțiare derivate de la fenilacetamida

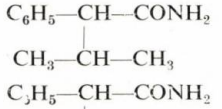
Într-o serie de lucrări anterioare [1, 2] s-a studiat comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili aromatici și a amidelor corespunzătoare, în scopul stabilirii unor relații între structura și reactivitatea acestor substanțe. Astfel, s-a constatat că, în general, amidele prezintă constante de viteză mai mari decît nitrilii corespunzători, energiile de activare fiind mai scăzute.

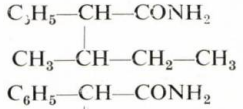
Influența structurii amidelor studiate în aceste lucrări s-a manifestat în mod puțin diferit comparativ cu nitrilii corespunzători, entropia de activare și entalpia de activare avînd valori semnificative în acest sens. S-a constatat că înlocuirea atomului de hidrogen din poziția alfa față de gruparea funcțională nitril duce la o scădere a entropiei de activare și a entalpiei de activare, datorită efectului de volum care produce îngrădirea libertății de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție. În cazul termenului cu radical butil, entropia de activare și entalpia de activare prezintă o ușoară creștere, probabil datorită conformației spațiale deosebite a radicalului *n*-butil, care determină o inhibiție sterică a solvatării centrului de reacție în starea de tranziție mai mult decît în starea inițială.

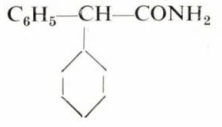
În general, din compararea la hidroliza alcalină a amidelor și nitrililor respectivi, s-a apreciat că, în seria amidelor, starea inițială este mai apropiată din punct de vedere energetic de starea de tranziție, din cauza aglomerării moleculei în apropierea centrului de reacție chiar în starea inițială. Astfel, s-a putut explica probabil comportarea puțin diferită a amidelor față de cea a nitrililor corespunzători.

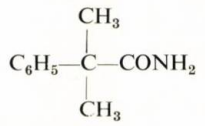
În continuarea cercetărilor privind hidroliza alcalină a amidelor, se prezintă rezultatele obținute la o serie de amide secundare și terțiare derivate de la fenilacetamidă. Sinteza amidelor a fost efectuată prin hidroliza nitrililor corespunzători cu acid polifosforic [3].

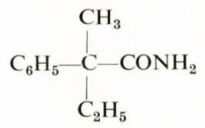
Amidele studiate din punct de vedere cinetic sînt următoarele:

— izopropilfenilacetamida 

— *sec.*-butilfenilacetamida 

— ciclohexilfenilacetamida 

— dimetilfenilacetamida 

— metiletilfenilacetamida 

Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută [4], rezultatele fiind trecute în tabelele 1—2, coloanele avînd următoarea semnificație:

t — timpul, h;

x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t, exprimată în moli/l;

k_2 — constanta de viteză a reacțiilor bimoleculare calculată după ecuația:

$$k_2 = \frac{1}{t\,(b-a)} \ln \frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

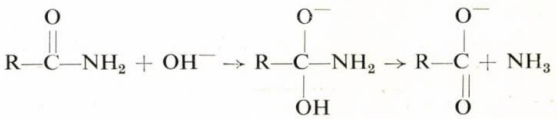
în care:

$a - x$ este concentrația de nitril, moli/l;

$b - x$ — concentrația de KOH, moli/l.

Discutarea rezultatelor

Examinînd datele cinetice cuprinse în tabelele 1—2, se constată că și în cazul reacției de hidroliză alcalină a amidelor studiate se aplică ecuația reacțiilor de ordinul II cu mase neechivalente, ceea ce dovedește că treapta determinantă de viteză a reacției o constituie atacul nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcționale amidă:



Pentru a avea o privire de ansamblu asupra comportării la hidroliză a amidelor secundare și terțiare derivate de la fenilacetamida, în tabela 3 s-au reunit valorile constantelor de viteză, energiilor de activare, entalpiilor de activare și entropiilor de activare.

Dacă se examinează constantele de viteză ale amidelor secundare, în general se observă că ele au valori mai mici, comparativ cu valorile constantelor de viteză ale amidelor terțiare. Această constatare poate fi atribuită faptului că radicalii ramificați care

Tabela 1

HIDROLIZA SERIEI FENILACETAMIDELOR α-SUBSTITUITE LA 99,8°C
a = 0,2480 moli/l; b — 0,9980 moli/l

Izopropilfenilacetamida		*sec*-butilfenilacetamida		Ciclohexilfenilacetamida		Dimetilfenilacetamida		Metiletilfenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	0,1041	1	0,0051	2	0,0055	5	0,0708	2	0,0162
25	0,1051	2	0,0071	4	0,0120	6	0,0763	3	0,0238
30	0,1082	3	0,0116	6	0,0166	6,5	0,0789	4	0,0278
32	0,1092	4,5	0,0142	8	0,0221	7	0,0819	4,5	0,0309
33	0,1102			11	0,0266	7,5	0,0865	5	0,0339
k_{mediu} = 0,021 ± 0,01 1/mol. h;		k_{mediu} = 0,015 ± 0,01 1/mol. h		k_{mediu} = 0,011 ± 0,01 1/mol. h		k_{mediu} = 0,063 ± 0,01 1/mol. h		k_{mediu} = 0,032 ± 0,01 1/mol. h	

Tabela 2

HIDROLIZA SERIEI FENILACETAMIDELOR α-SUBSTITUITE LA 117°C
a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

Izopropilfenilacetamida		*sec*-butilfenilacetamida		Ciclohexilfenilacetamida		Dimetilfenilacetamida		Metiletilfenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,1207	4	0,0263	2	0,0153	0,5	0,0142	1	0,0202
10,5	0,1233	6	0,0384	3	0,0256	1	0,0434	1,5	0,0303
11	0,1253	8	0,0465	5	0,0379	1,5	0,0546	2	0,0354
11,5	0,1274	10	0,0546	6	0,0432	2	0,0697	2,5	0,0425
		12	0,0586					3	0,0455
		13	0,0617						
k_{mediu} = 0,070 ± 0,01 1/mol. h		k_{mediu} = 0,025 ± 0,01 1/mol. h		k_{mediu} = 0,033 ± 0,01 1/mol. h		k_{mediu} = 0,179 ± 0,01 1/mol. h		k_{mediu} = 0,080 ± 0,01 1/mol. h	

Tabela 3

Amida	$k_{99,8°C}$	$k_{117°C}$	E Kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$ Kcal/mol	$\Delta S^{\neq}_{u.e}$
$C_6H_5-CH(CH_3-CH-CH_3)-CONH_2$	0,021	0,070	20,4	19,6	—30
$C_6H_5-CH(CH_3-CH-C_2H_5)-CONH_2$	0,015	0,025	8,6	7,8	—63
$C_6H_5-CH(C_6H_{11})-CONH_2$	0,011	0,033	18,6	17,8	—36
$C_6H_5-C(CH_3)_2-CONH_2$	0,063	0,179	17,6	16,8	—34
$C_6H_5-C(CH_3)(C_2H_5)-CONH_2$	0,032	0,080	15,5	14,7	—42

se află în poziţia alfa faţă de gruparea funcţională amida exercită asupra acesteia efecte sterice mai puternice decît radicalii normali care se găsesc în molecula amidelor terţiare.

Reactivitatea amidelor este influenţată de o serie de interacţiuni, dintre care se menţionează:

1) interacţiuni între substituenţii din apropierea centrului de reacţie;

2) interacţiuni între centrul de reacţie şi substituenţii din apropiere;

3) interacţiuni între substituenţii din apropierea centrului de reacţie şi moleculele solventului.

Aceste interacţiuni se manifestă concomitent şi depind de structura moleculelor, fiind interdependente.

Urmărind variaţia valorilor parametrilor de activare din tabela 3, se observă că, în cazul amidelor secundare substituite cu radicalii izopropil şi ciclohexil, entalpia de activare şi entropia de activare au valori foarte apropiate între ele, dar extrem de diferite de cele pentru amida cu radicalul *sec*-butil. Probabil, că şi în alte cazuri [5], radicalul *sec*-butil are o comportare net diferită de cea a radicalului izopropil. Parametrii de activare, entalpia de activare şi entropia de activare, în cazul termenului cu radical izopropil, au valori ridicate, datorită libertăţii mari de mişcare a radicalului izopropil, care provoacă o inhibiţie puternică a solvatării centrului de reacţie.

Scăderea substanţială a valorilor parametrilor de activare pentru radicalul *sec*-butil este rezultatul unei limitări puternice a libertăţii de mişcare a acestui radical în urma interacţiunii cu radicalii vecini, interacţiune care are drept urmare o pierdere mare de mişcări interne ale moleculei amidei în procesul activării. Pierderea mare de mişcări favorizează însă solvatarea stării de tranziţie [6, 7, 8].

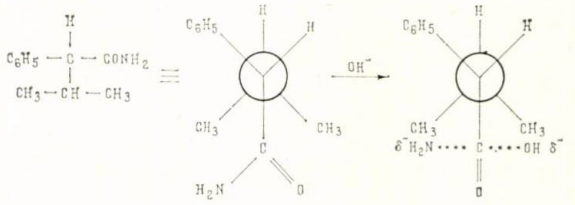


Fig. 1.

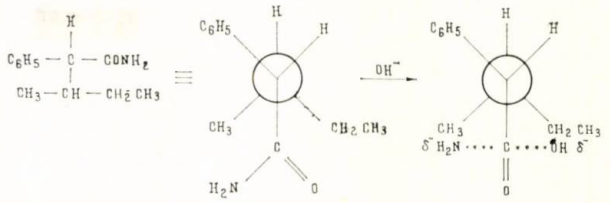


Fig. 2.

Saltul care se produce la trecerea de la radicalul izopropil la radicalul *sec*-butil poate fi atribuit limitării rotirii libere a radicalului *sec*-butil în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ produsă de forţele de repulsie de nelegătura [9] dintre acest radical şi radicalii vecini, avînd ca efect micşorarea impiedicării sterice produse de acest radical (fig. 1 şi 2).

Trecînd la examinarea valorilor entalpiei de activare şi entropiei de activare la amidele terţiare derivate de la fenilacetamida, se observă că termenul cu radicalii metil prezintă valori mai mari comparativ cu termenul cu radicalii metil şi etil. Valoarea mai mare a entropiei de activare pentru dimetilfenilacetamida arată că substituenţii legaţi de carbonul din alfa faţă de gruparea funcţională amida pastrează o libertate de mişcare mare, astfel încît pierderile de mişcări în procesul activării sînt mai mici. De asemenea, grupările metilice legate de carbonul din alfa faţă de centrul de reacţie împiedică accesul moleculelor solventului la centrul de reacţie, aşa încît stabilitatea stării de tranziţie se micşorează şi creşte entalpia de activare. În cazul termenului cu radicali metil şi etil (metil etil fenilacetamida) mărirea numărului de atomi de carboni ai substituentului determină o pierdere mai mare de mişcări libere în procesul activării printr-un efect de volum, ceea ce duce la scăderea entropiei de activare şi, implicit, a entalpiei de activare.

În concluzie, în această lucrare s-au pus în evidenţă diversele efecte de natură sterică care pot acţiona asupra vitezei de reacţie în hidroliza alcalină a amidelor secundare şi terţiare derivate de la fenilacetamida.

Bibliografie

1. Angelescu, E., Vasiliu, G. şi Zavoianu, D. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Bucureşti, 3, 1961, p. 485.
2. Zavoianu, D. şi Cocu, F. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 587.
3. Cocu, F. În: Chimie, **17**, 1966, p. 740.
4. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Nan, F. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Bucureşti, 3, 1961, p. 459.
5. Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Cocu, F. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 129.
6. Chapman, N. B., Shorter, J. şi Utley, J. P. H. În: J. Chem. Soc. **12**, 1963, p. 1 291.
7. Bowden, K., Chapman, N. B. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc. **11**, 1963, p. 5 239.
8. Bowden, K., Chapman, N. B. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc. **9**, 1964, p. 3 370.
9. Ingold, C. K. În: Mehanizm reaktii i stroenie organiceskih soedinenii, Moskwa, I. L., 1959.

•• SCURTE COMUNICĂRI ••

Th. Mironeanu, H. W. Unterman şi Al. Sauciuc: **Procedeu îmbunătăţit de preparare a prednisolonei acetat**

Acetilarea selectivă a hormonilor steroizi în poziţia C_{21} se realizează, în principal, prin următoarele procedee:

a. Cu anhidridă acetică în mediu de piridină [1—4] acetonă sau acid acetic glacial [5], în prezenţă de acetat de potasiu sau acetat de bariu.

b. Iodurarea prealabilă la C_{21}, în prezenţă de clorură de calciu, în mediu de cloroform-metanol [6], metanol [7], tetrahidrofuran [8], urmată de acetilare cu acetat de potasiu în dimetilformamidă [6, 9] sau în acetonă [7, 10].

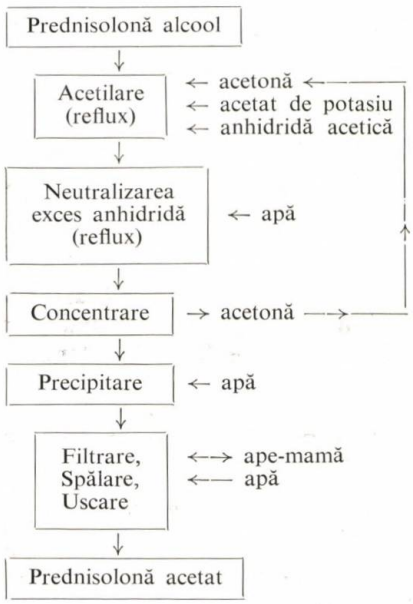
La acetilare în mediu de piridină este necesară recristalizarea produsului [1—3]. Pierderile aferente acestei operaţii obligatorie pentru îndepărtarea mirosului de piridină sînt, în cazul prednisolonei acetat, de aproximativ 10%. Procedeele bazate pe iodurarea prealabilă sînt complicate şi cu randamente scăzute.

În această lucrare s-a studiat posibilitatea adaptării la acetilarea prednisolonei a procedeelor descrise pentru compuşi înrudiţi structural, în mediu de acetonă.

Partea experimentală

La obţinerea cortizonei acetat, Capek şi colaboratorii [5] acetilează epicortizona cu anhidridă acetică, în prezenţă de acetat de potasiu, fără a izola din soluţie produsul acetilat (amestecul de reacţie este supus operaţiei de oxidare la C_{11}).

Plecînd de la aceste date, s-au stabilit parametrii necesari, procedeul de acetilare elaborat fiind redat în următoarea schemă:



Prednisolona alcool se controlează în prealabil în privinţa purităţii. Dacă conţinutul de steroli străini este ridicat (peste 1%) se purifică prin recristalizare.

Determinarea conţinutului de prednisolonă alcool şi acetat din probe s-a făcut prin cromatografie pe strat subţire de Kieselgel G Merck, în sistemul acetonă-diclormetan 1:5, iar revelarea cu reactivul clorură de trifeniltetrazoliu*.

Operaţiile de acetilare, concentrare şi precipitare au fost efectuate într-o instalaţie de sticlă Quickfitt, prevăzută cu agitator, refrigerente şi vase de colectare corespunzătoare.

Din apele-mamă şi de spălare se izolează un produs impur (3% din cantitatea iniţială de prednisolon), care conţine 4—6 componente (separabile cromatografic). În acest amestec s-au putut identifica prednisolona şi hidrocortizona (formele alcool şi acetat). Identificarea celorlalte componente şi eventuala valorificare a produsului impur recuperat vor fi studiate ulterior.

Rezultate şi discuţii

Procedeul de acetilare stabilit a fost verificat pe scară de laborator şi pilot (tabela 1).

Prelungirea inutilă a duratei reacţiei (peste 3 ore) este însoţită de degradarea parţială a produsului rezultat.

Prezenţa apei în mediul de reacţie, chiar în proporţie de 0,5%, influenţează negativ procesul de acetilare (aproximativ 10% prednisolonă netransformată).

Produsul final rezultat corespunde din punct de vedere calitativ atît Farmacopeei Române ed. a VIII-a (p. 552), cît şi prevederilor suplimentare impuse de alte farmacopei (ex. USP XVII p. 503) în privinţa conţinutului de produse străine (= 2%).

Concluzii

A fost stabilit un procedeu de acetilare a prednisolonei acetat în poziţia C_{21}. Procedeul elaborat (mediu de reacţie acetonă, agent de acetilare anhidridă acetică în prezenţă de acetat de potasiu) este superior procedeului de acetilare în mediu de piridină: randament mai ridicat cu aproximativ 10% (preţ de cost mai mic cu aproximativ 20%), durata redusă la jumătate a procesului tehnologic, schemă de fabricaţie simplificată. Procedeul tehnologic stabilit poate fi aplicat cu uşurinţă pe scară industrială.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA APLICAREA PROCEDEULUI DE ACETILARE

Nr. crt.	Prednisolon alcool, g	Prednisolon acetat rezultat, g	Randament, * %
1	3	3,2	95,5
2	25	26,7	9,68
3	25	26,6	95,3
4	70	75,7	96,8
5	300	320,0	95,6
		Media	96,0**

* Greutăţile moleculare ale prednisolonului alcool şi acetat sînt 360, 46, respectiv 402,4.
** Randamentul mediu al procedeului anterior 85,6%.

Acetilarea prednisolonei necesită un exces mai mare de anhidridă acetică decît raportul sterol: anhidridă acetică de 1:4 recomandat [1, 4]; la acest raport, produsul conţine aproximativ 8% prednisolon alcool. Mărirea cantităţii de acetat de potasiu concomitent cu reducerea excesului de anhidridă acetică, cît şi reducerea raportului solvent: sterol sub raportul 10:1 influenţează negativ procesul de acetilare.

Acetilarea prednisolonei este practic totală (~ 1% produs netransformat) în două ore (fig. 1).

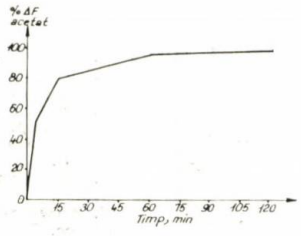


Fig. 1. Variaţia gradului de acetilare în funcţie de durata reacţiei (refluxării).

* Analizele cromatografice au fost efectuate de chim. M. Albu.

1. Hanč, O., Čapek, A. În: Československ. Farm. **11**, nr. 4, 1962, p. 181—185.
2. Carrington, T. R., Eardley, S. şi colab. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 4 560—4 572.
3. Takeda, H., Takeda, R. şi colab. În: Tetrahedron Letters, **18**, nr. 1, 1959, p. 17—18.
4. * * * (Roussel Uclaf): Brevet francez nr. 1357610, 2.03.1964, Ref. J. Himiia 1965, 14N250P).
5. Čapek, A., Hanč, O., Tatra, M. şi Tuma, J. În: Československ. Farm. **15**, nr. 4, 1966, p. 198—199.
6. Tsu, Ciji-Lin şi Cen-Vei. În: Acta Pharm. Sinica, **13**, nr. 2, 1966, p. 157 (Ref. J. Himiia1967, 3J544P).
7. * * * (Roussel Uclaf): Brevet francez nr. 83203, 25.05.1964 (Ref. J. Himiia 1966, 5N277P).
8. * * * (Roussel Uclaf): Brevet francez nr. 1359613, 23.03.1964 (Ref. J. Himiia 1965, 17N281P).
9. * * * (Vsesoiuz Naucino-Issled. Him.-Farmat-Inst. URSS): Brevet francez nr. 1370072 15.07. 1964 (Ref. J. Himiia 1966, 5N280P).
10. * * * (Roussel Uclaf): Brevet francez nr. 1369316, 6.07.1964 (Ref. J. Himiia 1965, 18N213P).

Marinela Man

Aspecte privind valorificarea fosfogipsului deșeu din industria îngrășămintelor complexe

În procesul de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă prin atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric, rezultă, alături de produsul principal, și un precipitat voluminos de sulfat de calciu, cunoscut sub numele de fosfogips. Acest deșeu în cantitate însemnată, pentru fiecare tonă P_2O_5 rezultînd, în funcție de calitatea rocii fosfatice, 4,2—4,5 t material uscat, creează mari probleme de depozitare, poluînd apele în cazul pompării sale în mare, rîuri curgătoare sau scoate din circuitul agricol, în cazul stocării în bataluri, mari suprafețe de teren arabil.

Pe de altă parte, fosfogipsul blocînd ionul SO_4 din acidul sulfuric folosit la atac, pentru țările importatoare de sulf sau cu bază de materii prime limitată, valorificarea acestuia în vederea recirculării este imperios necesară, ținînd seama, în același timp, și de ritmul de dezvoltare a fabricării îngrășămintelor complexe concentrate, care necesită acid fosforic.

Element foarte răspîndit în natură, sulful se prezintă în stare nativă sub formă de minerale de origine diversă, sub formă de H_2S sau compuși sulfurați, care însoțesc producția zăcămintelor de gaze naturale și petrol.

În opoziție cu sulful elementar, sulful „conținut" este combinat cu alte elemente, așa cum este cazul piritelor sau blendelor, minereuri care constituie, în momentul de față, o sursă de sulf relativ considerabilă.

În timp ce sulful nativ este susceptibil a fi utilizat în cele mai diverse domenii, sulful „conținut" (combinat) are o întrebuințare mult mai limitată, în principal la fabricarea acidului sulfuric, el putînd fi extras din sulfurile metalice numai ca bioxid de sulf.

În tabela 1 se prezintă producția mondială de sulf pe o perioadă de zece ani, atît sub formă elementară cît și combinat.

Din datele prezentate rezultă un ritm global al creșterii de sulf elementar de 7,8% pe an, 87% din acesta producîndu-se în țările capitaliste. Această creștere se explică prin scăderea prețului sulfului între anii 1955—1962 de la 43 la 24 dolari /t și rapida dezvoltare a producției de îngrășăminte, care a făcut să crească simțitor ritmul mediu al consumului anual de H_2SO_4, care de la 5% s-a stabilit, în timp de 3 ani, la mai mult de 10%.

Conjunctura acestor doi factori a antrenat inversarea situației pe piața mondială, care chiar de la sfîrșitul anului 1963 trecea de la o supraproducție la deficit, cu consecința urcării rapide a prețurilor care depășesc în momentul de față nivelul atins cu zece ani în urmă, ajungînd din nou la 41—43 dolari/t. Se pare că, începînd cu anul 1969, se va restabili din nou echilibrul, prețul sulfului înregistrînd o tendință de scădere.

În afara sulfului nativ și a celui din sulfurile metalice, o serie de materiale cu conținut de sulf „sub alte forme" au din ce în ce un rol mai mare în producția mondială. În anul 1965, de exemplu, s-au obținut din aceste materii prime 4,143 mil. t sulf, din care 87% ca acid sulfuric, iar restul în majoritate ca sulfat de amoniu.

În figura 1 se prezintă prețul de cost al sulfului în S.U.A. din diverse materii prime și nivelul de producție la care se poate ajunge într-un viitor foarte apropiat.

Pentru țările importatoare de sulf sau cu bază de materii prime limitată, în special la sulfuri metalice, așa cum s-a arătat, obținerea acestuia din materiale cu conținut ridicat de $CaSO_4$ ca, de exemplu, gips sau anhidrit natural, sau cel rezultat ca deșeu la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, prezintă din ce în ce mai mult interes.

Tabela 1

PRODUCȚIA MONDIALĂ DE SULF, mil. t

Produsul	Anul											Creșterea medie anuală, %
	1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	
Sulf combinat	8,7	8,7	9,0	11,8	12,0	12,2	12,2	13,0	14,3	15,2	15,6	6
Sulf elementar	8,9	8,4	9,1	10,7	11,8	12,3	12,8	14,0	15,5	16,6	17,8	7,2
din care:												
Frasch	6,6	6,0	5,9	6,3	6,6	6,4	6,4	7,0	7,2	8,7	8,9	3
minier	0,9	0,8	1,1	1,7	1,8	1,9	1,8	1,9	2,2	2,2	2,6	11,2
recuperat	1,4	1,6	2,1	2,7	3,4	4,0	4,6	5,1	5,6	5,7	6,3	16,2

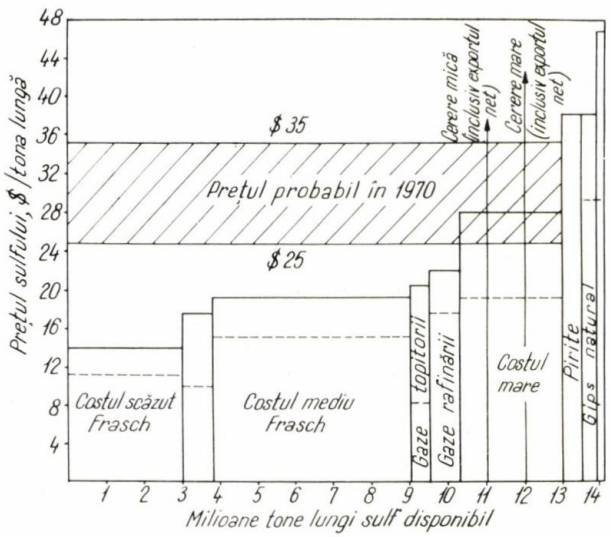


Fig. 1. Sursele și prețul probabil al sulfului pentru a acoperi necesitățile S.U.A. în anul 1970.

Dacă se are în vedere cantitatea de fosfogips rezultată pe tona de P_2O_5, pentru care se consumă 40% din producția mondială de acid sulfuric, și că în anul 1967 s-au fabricat 7,8 mil. t P_2O_5 la acid fosforic, conform datelor din tabela 2, fosfogipsul reprezintă o sursă practic nelimitată de materie primă cu sulf.

Tabela 2

PRODUCȚIA MONDIALĂ DE ACID FOSFORIC ÎN 1967, mii t P_2O_5

Acid obținut pe cale umedă, folosit la:	
îngrășăminte	7 150
alte scopuri	645
Total	7 795
Acid electrotermic folosit la:	
îngrășăminte	182
alte scopuri	1 360
Total	1 542
Total acid fosforic	9 337

În anul 1970, producția mondială de acid fosforic de cale umedă se prevede a ajunge la 10,9 mil. t P_2O_5.

Principalele procedee de valorificare a fosfogipsului deșeu s-au dezvoltat pe două căi principale, și anume:

A. Procedee care recuperează sulful.

B. Procedee care folosesc fosfogipsul ca materie primă în industria meterialelor de construcții.

În cele ce urmează vor fi prezentate numai metodele din prima grupă, și anume:

a) recuperarea ca sulf elementar prin reducerea sulfatului de calciu la sulfură, obținerea H_2S și apoi convertirea acestuia la sulf;

b) recuperarea ca SO_2 și CaO prin reducerea controlată a sulfatului de calciu cu oxid de carbon;

c) Recuperarea ca acid sulfuric și ciment prin calcinarea gipsului cu adaosurile necesare formării clincherului;

d) Recuperarea ca sulfat de amoniu.

Trei dintre acestea necesită o cantitate mare de combustibil și, în consecință, ele pot fi competitive numai dacă prețul de cost al combustibilului este accesibil.

a) *Recuperare ca sulf elementar*

Această cale de valorificare a sulfului din gips sau anhidrit a fost studiată și dezvoltată la scară industrială în ultimii 2—3 ani. Dintre procedeele puse la punct, cele mai importante sînt: Elcor, Dorr — Oliver, Bureau of Mines și TVA. În esență, acestea diferă foarte puțin între ele din punctul de vedere al condițiilor de lucru, deosebirile principale constînd în modul de realizare, respectiv construcția utilajelor-cheie.

Reducerea sulfatului de calciu la sulfură este o reacție puternic endotermă, necesită o cantitate mare de combustibil, prețul de cost al acestuia fiind un factor important în stabilirea economicității procedeului. Temperatura de reacție este cuprinsă între 870 și 980°C, combustibilul trebuind să conțină mult hidrogen. Se pot folosi: cărbune, gaze naturale, păcură, hidrogen sau oxid de carbon.

Reacțiile care au loc, folosind unul din agenții reducători menționați, sînt următoarele:

	Log_{10} K	H_R	Btu/1b. mol	
	1 200°C	25°C	1200°C	
$CaSO_4+4H_2=CaS+4H_2O$	8,01	—5,530	—37 000	(1)
$CaSO_4+4CO=CaS+4CO_2$	6,27	—76 400	—88 800	(2)
$CaSO_4+2C=CaS+2CO_2$	—	—	—	(3)
$CaSO_4+CH_4=CaS+CO_2+$				
$+2H_2O$	—	—	—	(4)

În instalațiile industriale, această fază a procesului se realizează, de obicei, în cuptoare rotative, utilizînd ca agent reducător cărbunii bituminoși, randamentul de conversie fiind de 94—98%. Pentru a rezolva problema antrenării prafului, Dorr-Oliver preconizează uscarea și reducerea sulfatului de calciu în două reactoare cu strat fluidizat. În primul reactor sulfatul de calciu își pierde umiditatea și apa de cristalizare, trecînd în anhidrit. Cel de-al doilea reactor servește la reducerea propriu-zisă ce se realizează cu ajutorul CO și H_2, obținuți prin arderea parțială a combustibilului. Dezavantajul principal al acestei metode îl constituie utilizarea oxigenului în locul aerului. Prețul de cost evaluat pentru o capacitate de producție de 350 t/zi, în acest caz este de 54 dolari/t, nefiind competitiv cu sulful obținut din alte surse.

Sulfura de calciu rezultată este convertită în hidrogen sulfurat prin carbonatarea unei suspensii cu 20—40% apă, folosind bioxid de carbon. Hidrogenul sulfurat se degajă concomitent cu precipitarea carbonatului de calciu, conform următoarelor reacții:

$$CaS + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + Ca(HS)_2 \quad (5)$$

$$Ca(HS)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2S \quad (6)$$

Lucrînd cu cantitatea stoichiometrică de bioxid de carbon și în instalații adecvate, randamentul de formare a hidrogenului sulfurat ajunge la 95%. Acesta este apoi transformat, după procedeul Claus, fie în sulf, fie în SO_2, iar carbonatul de calciu-deșeu, fiind un produs greu vandabil, cu domenii de folosire limitate, se aruncă.

Pentru a rezolva problema acestui carbonat de calciu, care rezultă în cantitate de 3 t pentru 1 t sulf,

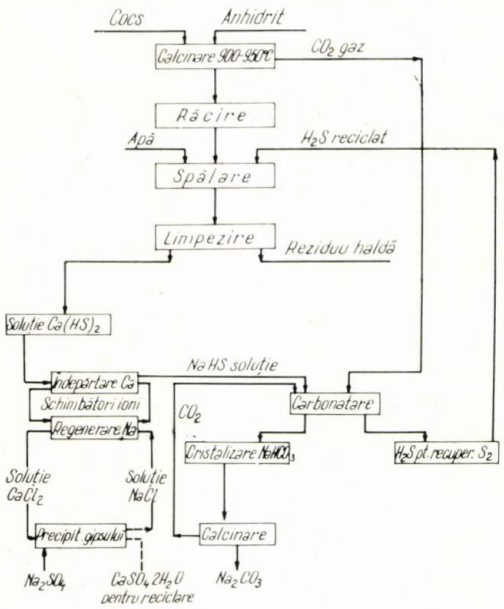


Fig. 2. Fluxul tehnologic de obținere a S_2 după procedeul Bureau of Mines.

Societatea Bureau of Mines a pus la punct un procedeu care conduce la obținerea concomitentă a sulfului, a carbonatului de sodiu și a clorurii de calciu folosind clorură de sodiu, într-o instalație cu schimbători de ioni, conform figurii 2.

Conform acestor modificări, sulfura de calciu se dizolvă în apă, în prezența hidrogenului sulfurat recirculat, cînd se formează $Ca(HS)_2$. Bisulfura de calciu este apoi trecută pe un cationit, pentru a se obține o soluție de bisulfură de sodiu. Reacțiile care au loc la această fază a procedeului sînt următoarele:

$$CaS + H_2S = Ca(HS)_2 \quad (7)$$

$$Ca(HS)_2 + 2NaR \rightarrow CaR_2 + 2NaHS \quad (8)$$

Soluția de bisulfit de sodiu liberă de ioni calciu este apoi tratată cu bioxid de carbon, cînd se formează H_2S și $NaHCO_3$, care precipită astfel:

$$NaHS + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + H_2S \quad (9)$$

$$NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (10)$$

La anumite intervale de timp, rășina se regenerează cu clorură de sodiu, pentru a fi refolosită. Prețul de cost estimat pentru o producție de 330 t/zi sulf este de 35 dolari, din care 11 dolari reprezintă valoarea combustibilului. În cazul obținerii și a carbonatului de sodiu și clorurii de calciu, după varianta cu schimbători de ioni, prețul sulfului scade mult.

b) *Recuperarea ca* SO_2 *și* CaO

Procedeul studiat de către Universitatea din Iowa — S.U.A., în colaborare cu Societatea Keent Feeds Inc., urmărește producerea bioxidului de sulf, respectiv a acidului sulfuric, concomitent cu oxidul de calciu, folosind ca materie primă gipsul sau anhidritul cu posibilități de extindere și la fosfogips. În principal, procesul constă în încălzirea sulfatului de calciu măcinat la temperatura ridicată și în prezența unui gaz reducător, cu obținerea SO_2 și a CaO. Gazele sînt apoi răcite, purificate și convertite în SO_3, respectiv H_2SO_4, în instalații obișnuite.

Cercetările privind cinetica descompunerii sulfatului de calciu au arătat că obținerea SO_2 și a CaO este posibilă, dar este necesară o temperatură foarte ridicată.

La o temperatură de circa 1 200°C, constanta de echilibru este foarte mică, dar crește mult atunci cînd se utilizează gaze reducătoare, așa cum rezultă din datele prezentate în tabela 3.

În condiții de echilibru, formarea sulfurii de calciu, conform ecuațiilor (15) — (16) nu constituie o problemă atîta timp cît agentul reducător este în proporție stoichiometrică (ecuațiile (12) — (14)), deoarece se elimină conform reacției (17).

În cazul unor cantități excesive de agent reducător sau în condiții de neechilibru, rezultă și sulfura de calciu, a cărei prezență în produsul finit este dăunătoare.

Obținerea unui oxid de calciu de calitate superioară impune menținerea riguroasă a condițiilor optime de lucru și un control permanent al procesului.

Pentru a limita formarea sulfurii de calciu, concentrația în gaze reducătoare trebuie menținută scăzută. Bioxidul de carbon, vaporii de apă și temperatura ridicată împiedică, de asemenea, apariția CaS.

Pe de altă parte, este necesar ca în timpul descompunerii să nu aibă loc sinterizarea sulfatului de calciu, motiv pentru care temperatura nu trebuie să depășească 1 260°C.

Valoarea optimă de lucru este cuprinsă între 1 175 și 1 230°C.

Tabela 3

CONSTANTE DE ECHILIBRU CALCULATE ȘI CĂLDURI DE REDUCERE

Reacții chimice	Log_{10} K	H	Btu/lb. mol	
	1200°C	25°C	1000°C	
$CaSO_4 = CaO + SO_2 + 1/2O_2$	—3,62	215 600	196 400	(11)
$CaSO_4 + 1/4CH_4 = CaO + SO_2 + 1/4CO_2 + 1/2H_2O$	3,45	129 300	109 900	(12)
$CaSO_4 + H_2 = CaO + SO_2 + H_2O$	2,25	111 600	88 700	(13)
$CaSO_4 + CO = CaO + SO_2 + CO_2$	1,82	93 900	75 700	(14)
$CaSO_4 + 4H_2 = CaS + 4H_2O$	8,01	— 5 530	—37 000	(15)
$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2$	6,27	—76 400	—88 800	(16)
$CaS + 3CaSO_4 = 4CaO + 4SO_2$	0,99	451 800	391 500	(17)
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	28,27	—345 200	—345 800	(18)

Viteza de descompunere, respectiv de formare și degajare a SO_2, depinde de temperatura, de compoziția și de viteza gazelor și de mărimea particulelor de sulfat de calciu. În condiții industriale, această viteză trebuie să fie suficient de mare, astfel ca reacția să decurgă practic complet în 1—2 ore.

În principal, fluxul tehnologic al unei instalații industriale este următorul: gipsul sfărîmat și sortat se alimentează în stratul superior al reactorului cu dublu strat fluidizat, unde se preîncălzește cu gazele care se degajă din stratul inferior. În drumul său descendent, sulfatul de calciu se încălzește, reducîndu-se la var și bioxid de sulf.

Gazul natural și aerul preîncălzit cu ajutorul gazelor ce se degajă în stratul de jos se introduc la partea inferioară a reactorului. Combustia parțială a acestora în stratul fluidizat asigură atît gazele reducătoare, cît și căldura necesară reacției. Oxidul de calciu format în stratul inferior este evacuat continuu, răcit și apoi depozitat.

Bioxidul de sulf părăsește reactorul pe la partea superioară și este dirijat într-o serie de cicloane pentru recuperarea prafului antrenat, și apoi în schimbătoarele de căldură. De aici urmează circuitul obișnuit al unei instalații de acid sulfuric.

La Muscatine — Iowa, Societatea Keent construiește o instalație semiindustrială, care are drept scop stabilirea datelor definitive privind descompunerea reducătoare, dar mai ales calitatea și uzura instalației, în vederea aprecierii mai exacte a timpului de amortizare. De asemenea, ca materie primă se vor folosi nu numai anhidritul, dar și gipsul și fosfogipsul.

Investițiile necesare pentru o instalație industrială de 300 t/zi H_2SO_4 și 175 t CaO sînt de 4,1 mil. dolari, prețul de cost al acidului ajungînd la 13,27 dolari/t, fără a se avea în vedere valoarea varului.

Un studiu economic comparativ a arătat că în cazul anhidritului investițiile necesare sînt de 2,2 ori mai mari decît în cazul sulfului elementar, comparabile cu investițiile necesare arderii piritelor (1,75—2,5 ori), iar pentru acidul sulfuric și ciment de 3—4 ori (față de același termen de comparație). În ceea ce privește prețul de cost, chiar în cazul cînd nu se recuperează varul, acesta rămîne competitiv.

c) *Recuperarea ca acid sulfuric și ciment*

Valorificarea sulfatului de calciu la acid sulfuric și ciment, prin descompunere termică, este procedeul cel mai studiat și, după sulfatul de amoniu, cel mai răspîndit.

În prezent funcționează nouă uzine: trei în Anglia, trei în R. P. Polonă, două în Republica Democrată Germană și una în Austria, capacitatea maximă fiind de 1 300 t/zi, H_2SO_4 și tot atît ciment, iar cea minimă de 200 t/zi.

Cercetări privind utilizarea fosfogipsului la obținerea simultană a cimentului și a acidului sulfuric, au fost întreprinse la scară de laborator și pilot, iar în unele cazuri-experimentări industriale pe loturi și durată limitată. Adoptarea lui ca materie primă este limitată din cauza conținutului de fosfați și fluoruri, considerate ca dăunătoare pentru calitatea cimentului.

Din date din literatura de specialitate reiese că în prezent nu există în funcțiune nici o fabrică care folosește fosfogipsul ca materie primă. Se știe că Societatea Power — Gas realizează în Brazilia, lîngă Sao — Paola, o fabrică care va produce anual 300 000 t acid sulfuric și tot atîta ciment, care costă 26 mil. dolari. Acidul sulfuric se utilizează la fabricarea acidului fosforic, iar gipsul subprodus se recirculă.

În prezent, tehnologia de obținere concomitentă a cimentului și acidului sulfuric este bine pusă la punct. Pe această linie se cunosc mai multe procedee de fabricație, care diferă între ele prin modul practic de realizare, în special metodele de preparare și depozitare a materiei prime, proiectarea cuptorului de clincherizare, sistemul de desprăfuire și răcire a gazelor. Dintre acestea, cele mai importante sînt: procedeul Muller — Kühne, procedeul Marchon, procedeul OSW și procedeul WEB Chemie Coswig.

Descompunerea termică a sulfatului de calciu decurge conform reacției:

$$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_2 + 1/2O_2 \qquad (19)$$

fiind practic completă la temperaturi în jurul a 1 400°C, cînd are loc și topirea acestuia.

Introducerea unor adaosuri, cum ar fi cocsul sau cărbunele, silicea, oxizii de fier și aluminiul, reduc temperatura de descompunere și măresc simțitor viteza de reacție, care devine practic totală la 1 070—1 250°C.

În condiții industriale, gipsul sau anhidritul se amestecă cu cocs, argilă sau marnă, nisip și compuși cu fier, primul acționînd ca agent reducător, iar ceilalți drept componenți necesari obținerii clincherului.

În acest caz, reacțiile de bază care au loc sînt următoarele:

$$2CaSO_4 + C \rightarrow 2CaO + CO_2 + 2SO_2 \qquad (20)$$

$$2CaO + 2SiO_2 + 2Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 + 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \qquad (21)$$

Ținînd seama că pentru disocierea sulfatului de calciu sînt necesare 64 kcal/kmol, față de 38 kcal/kmol pentru $CaCO_3$, rezultă, în acest caz un consum mai mare de combustibil.

Mecanismul influenței componenților inevitabili ai fosfogipsului — P_2O_5 și fluorul — a făcut obiectul multor studii, care au dus la concluzii de multe ori diferite. Astfel, în prezența P_2O_5 silicatul tricalcic se descompune într-o soluție solidă de silicat dicalcic și oxid de calciu ce conțin și P_2O_5, fapt ce conduce la ciment cu rezistența mică. Dacă concentrația amestecului crud în P_2O_5 este de 0,2—0,3%, se obține ciment portland cu întărire rapidă, ca urmare a substituirilor ce au loc în rețeaua cristalină a C_3S. Cercetări amănunțite privind influența cantității de P_2O_5 asupra C_3S și C_2S au arătat că procentul optim de P_2O_5 în clincher este cuprins, fie între 0,2 și 0,3%, cînd se manifestă efectul reactivității rețelei C_3S, iar conținutul în α'-C_2S produs cu hidraulicitate scăzută este neimportant, fie în jur de 2%, cînd reactivitatea rețelei C_3S compensează efectul negativ al α'-C_2S. Tot în acest ultim domeniu are loc și stabilizarea β-C_2S, care conferă clincherului proprietăți hidraulice superioare.

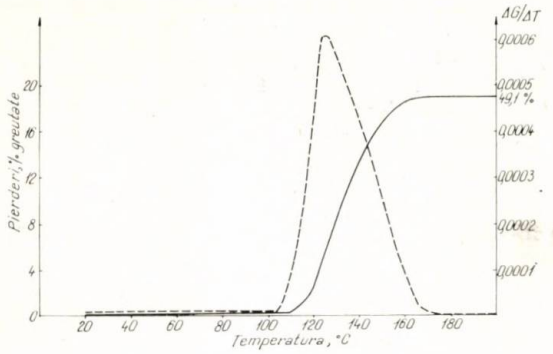


Fig. 3. Curba termogravimetrică a fosfogipsului (Unitatea A).

Creşterea procentului de P_2O_5 între 2 şi 4% duce la intensificarea descompunerii C_3S în α'-C_2S şi, în consecinţă, scade rezistenţa la compresiune.

În prezenţa P_2O_5 ionul fluor are o acţiune de contracarare a efectelor dăunătoare ale fosfaţilor, probabil blocării lui, ca fluorapatita $3Ca_3(PO_4)_2CaF_2$.

În aceste condiţii, limitele pentru prezenţa concomitentă a P_2O_5 şi F^- în amestecul brut pentru producerea clincherului sînt: 2,5% P_2O_5 şi 0,8% F.

Pe scurt, schema de fabricaţie este următoarea: fosfogispsul rezultat în fabrica de acid fosforic este alimentat continuu într-un uscător prin intermediul unui dozator cu cupe, unde are loc îndepărtarea umidităţii şi a apei de cristalizare. Acelaşi uscător este folosit şi la uscarea argilei.

Fluorul din gazele ce se elimină în timpul uscării se recuperează prin absorbţie în turnuri de spălare înainte ca acestea să intre în electrofiltre.

Gipsul şi argila uscată se transportă pneumatic în silozurile de depozitare, separat pentru fiecare materie primă. De aici, printr-un sistem de dozare potrivit fiecărui material, acestea merg în moara de măcinare, unde are loc şi omogenizarea lor, cu excepţia fosfogipsului, care se macină separat, după ce în prealabil a fost sortat pneumatic. Acest lucru este necesar pentru a evita formarea de cruste în moară. Omogenizarea lui cu amestecul celorlalte materii prime se realizează separat.

Amestecul intim şi fin măcinat din componenţii necesari procesului se dozează uniform în cuptorul rotativ obişnuit, cu excepţia temperaturii, care este puţin mai joasă, sinterizarea avînd loc la 1 420—1 480°C.

Gazele care părăsesc cuptorul se prelucrează în acelaşi mod ca în cazul folosirii anhidritului sau gipsului natural.

Randamentul de conversie a SO_2 la SO_3 este de 98%, cel de absorbţie de 99,95%, iar randamentul total de fabricaţie de 80%.

În tabela 4 se arată analiza chimică şi unele proprietăţi fizice ale cimentului obţinut din fosfogipsul rezultat la prelucrarea fosforitei de Florida.

Pentru o instalaţie de 1 100 t pe zi acid sulfuric monohidrat şi tot atîta clincher, investiţiile sînt de 26 mil. dolari. Preţul de cost al tonei de acid sulfuric ajunge la 21,26 dolari, fără a avea în vedere şi valoarea cimentului rezultat, care se ridică la 12,94 dolari.

Tabela 4

Component, %	Proba 1	Proba 2
SiO_2	21,02	21,14
Al_2O_3	5,44	5,76
Fe_2O_3	2,53	2,36
CaO	64,88	64,79
MgO	0,64	0,63
SO_3	2,20	2,23
P_2O_5	1,65	1,65
CaO liber	0,42—0,75	0,75
Pierderi	1,45	1,34
C_3S	40,9	38,3
C_2S	7,0	9,2
C_3A	10,4	11,2
C_4AF	7,7	7,2
$CaSO_4$	3,74	3,8
Rezistenţa la compresiune p.s.i		
3 zile	2,934	2,996
7 zile	3,963	3,950
18 zile	6,775	6,700
Timpul de priză, h		
Iniţial	3:0	3:10
Final	5:12	5:20

În acest caz preţul acidului scade la 8,32 dolari/t. În tabela 5 se prezintă date comparative privind costul acidului sulfuric utilizînd diverse materii prime.

În ultimul timp, au mai apărut şi alte procedee de valorificare chimică a sulfului din fosfogips, care urmăresc posibilitatea reciclării ionului SO_4^{2-} în procesul de fabricare a acidului fosforic. Dintre acestea se pot menţiona următoarele: procedeul Dorr-Oliver şi procedeul RABS, despre care se cunosc însă puţine date în legătură cu tehnologia şi stadiul de dezvoltare.

După prima metodă, fosfogipsul ca atare, fără o purificare prealabilă, este transformat, cu NH_3 şi CO_2, în $(NH_4)_2SO_4$ şi $CaCO_3$. Sulfatul de amoniu este tratat cu acid fluosilicic, cînd are loc formarea acidului sulfuric şi a fluosilicatului de amoniu, care se separă prin cristalizare. Acidul sulfuric se recirculă la descompunere, iar fluosilicatul de amoniu se încălzeşte cu bisulfat de amoniu topit. Acidul fluosilicic rezultat se recirculă, iar sulfatul de amoniu se descompune la bisulfat, ce se reintroduce în proces.

Un studiu economic întocmit pentru o instalaţie de 650 t/zi acid fosforic a arătat că procedeul este economic, acidul fosforic revenind la 72,56 dolari/t de P_2O_5, faţă de 85,34 dolari/t după metoda obişnuită de cale umedă, pentru sulf luîndu-se un preţ de cost de 50,44 dolari.

Procedeul RABS aplică descompunerea termică a rocii fosfatice cu sulfat de amoniu, cu obţinerea

Tabela 5

CALCULUL PREŢULUI DE COST AL UNEI TONE DE H_2SO_4 MONOHIDRAT (1 100 t/zi), dolari/t

Componenţii preţului de cost	Anhidrit	Gips natural	Fosfogips	Sulf	Pirite
Investiţii	22,15	24,52	26	3,56	9,34
I. Materii prime	7,0	7,21	2,08	3,56	10,93
II. Prelucrare	6,64	7,81	8,60	1,78	2,54
III. Salarii	0,95	1,16	1,16	0,13	0,31
IV. Întreţinere	2,59	2,86	3,04	0,42	1,09

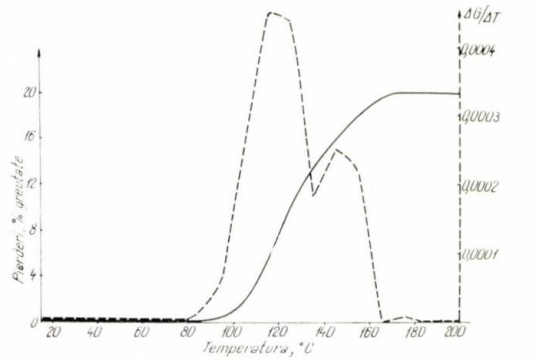


Fig. 4. Curba termogravimetrică a fosfogipsului (Unitatea B, secția I).

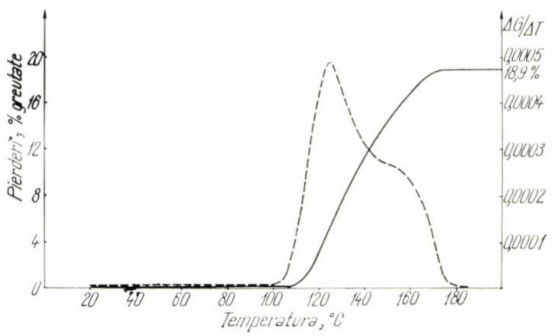


Fig. 5. Curba termogravimetrică a fosfogipsului (Unitatea B, secția a II-a).

acidului fosforic sau superfosforic și transformarea $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ în $(NH_4)_2SO_4$, care se recirculă. Pentru ambele procedee menționate există proiecte pentru unități industriale de 650 t/zi P_2O_5.

Din cele arătate rezultă că problema valorificării fosfogipsului este complexă. Ea a fost cercetată în diverse faze, stabilindu-se căile de rezolvare în funcție de condițiile locale specifice fiecărei țări, nefiind complet soluționată pe plan mondial.

În țara noastră, unde fabricarea acidului fosforic s-a dezvoltat și se va dezvolta în continuare pe linia atacului cu acid sulfuric valorificarea fosfogipsului se impune nu numai din punctul de vedere al existenței lui ca deșeu dar mai ales din considerente economice.

Pentru a se putea stabili căile cele mai potrivite de valorificare, este necesară, în primul rînd, determinarea calității fosfogipsului rezultat, precum și a modului de îndepărtare a impurităților care deranjează, cum sînt acidul fosforic liber, fluorul și alcaliile.

Analiza microscopică a fosfogipsului a arătat că, în general, 70% din cristale sînt sub formă de prisme scurte, cu indici de refracție cuprinși între 1,544 și 1,548, iar restul de 30% sînt aciculare cu indice de refracție mai ridicat, 1,560—1,568.

În figurile 3, 4 și 5 se prezintă termogramele unor probe de fosfogips considerate mai reprezentative obținute în două instalații industriale.

Conținutul variabil de acid fosforic liber și fluor al fosfogipsului impune o spălare a acestuia, pentru a se asigura o calitate constantă necesară prelucrării sale ulterioare.

Prin cercetări de laborator s-a stabilit că spălarea pe filtru la 60—70°C, cu o cantitate de apă egală în greutate cu fosfogipsul umed, în afara apei necesare repulpării acestuia, asigură un conținut de P_2O_5 liber, fluor și alcalii mult sub limita maximă cerută, și anume P_2O_5 maximum 0,1% fluor solubil maximum 0,3% și alcalii maximum 0,1%.

Concluzii

Din cele prezentate se desprind următoarele:

— Valorificarea fosfogipsului deșeu din industria îngrășămintelor se impune din ce în ce mai mult atît datorită dezvoltării fabricării acidului fosforic, cît și lipsei tot mai accentuate pe plan mondial a materiilor prime cu sulf.

— Principalele procedee s-au dezvoltat pe două căi, și anume:

A. Metode care recuperează sulful.

B. Metode care folosesc fosfogipsul ca materie primă în industria materialelor de construcție, în funcție de condițiile locale și necesarul fiecărei țări.

— Deși studiată de mult, această problemă nu a găsit o rezolvare deplină. La scară industrială se aplică sau sînt în curs numai două metode din prima grupă, și anume: recuperare ca sulfat de amoniu și recuperare ca H_2SO_4 și ciment.

— Prelucrarea la SO_2 și CaO pare a fi mai avantajoasă decît în cazul obținerii clincherului, datorită unor condiții de lucru în cuptorul de reducere mult mai ușor de controlat.

— Eliminarea impurităților care deranjează, cum sînt: acidul fosforic liber, alcaliile solubile și fluorul, nu constituie o problemă, acest lucru realizîndu-se printr-o spălare suplimentară a fosfogipsului ce se descarcă de la filtru.

Bibliografie

1. Charneriat, A. În: Chim. Ind. (Génie Chimique), **100**, nr. 10, dec. 1968, p. 326—330.
2. Wheelock, D. T. și Boylan, R. D. În: Chem. Eng. Progress, **64**, noiemb. 1968, p. 87—92.
3. Manderson, M. C. În: Chem. Eng. Progress, **64**, noiemb. 1968, p. 47—53.
4. Mandelik, G. B. În: Chem. Eng. Progress, **64**, noiemb. 1968, p. 75—81.
5. * * * În: Sulphur, nr. 77, iul.-aug. 1968, p. 36—41.
6. Herbert, F. În: Chem. Ing. Techn., **39**, nr. 9/10, 1967, p. 515—520.
7. * * * În: Chem. News, nr. **38**, sept. 4, 1967, p. 10—11.
8. Hull, O. W., Schon, F. și Zirngibt, H. În: Ind. End. Chem., **49**, aug. 1957, p. 1 204—1 214.
9. * * * În: Sulphur, ian.-febr. 1969, p. 12—16.
10. * * * În: European, Chem. News. iun. 3, 1968, p. 6—7.
11. * * * În: Chem. Eng. News iun. 1968, p. 2—3.
12. * * * În: European Chem. News, 11 oct. 1968, p. 6.
13. * * * În: Phosphorus and Potassium, ian/febr. 1968, p. 12.

▲ ▲ ▲

M. Ienciu

Studiul termodinamic al reacţiilor de reducere a sulfurilor de cupru cu gaz metan

Studiul termodinamic al reducerii sulfurilor de cupru cu gaz metan necesită examinarea comună a reacţiilor posibile din sistem, deoarece numai în aceste condiţii se pot enunţa concluzii valabile cu privire la posibilitatea de utilizare a gazului metan şi a produselor sale de disociere ($H_2 + C$) în calitate de reducători.

Procesele care au loc sînt complexe; pe lîngă reacţiile directe dintre gazul metan şi sulfurile de cupru apar şi reacţii între produsele şi subprodusele rezultate. Astfel, reducerea cu gaz metan a sulfurilor de cupru se desfăşoară după reacţiile:

$$2CuS + CH_4 = 2Cu + C + 2H_2S \quad (1)$$
$$2Cu_2S + CH_4 = 4Cu + C + 2H_2S \quad (1')$$
$$2CuS + CH_4 = 2Cu + CS_2 + 2H_2 \quad (2)$$
$$2Cu_2S + CH_4 = 4Cu + CS_2 + 2H_2 \quad (2')$$
$$4CuS + CH_4 = 4Cu + CS_2 + 2H_2S \quad (3)$$
$$4Cu_2S + CH_4 = 8Cu + CS_2 + 2H_2S \quad (3')$$
$$CuS + CH_4 = Cu + C + H_2 + H_2S \quad (4)$$
$$Cu_2S + CH_4 = 2Cu + C + H_2 + H_2S \quad (4')$$
$$2CuS + CH_4 = 2Cu + 1/2CS_2 + 1/2C + H_2 + H_2S \quad (5)$$
$$2Cu_2S + CH_4 = 4Cu + 1/2CS_2 + 1/2C + H_2 + H_2S \quad (5')$$

Se poate presupune, de asemenea, că are loc, în acelaşi timp, disocierea gazului metan, a sulfurilor de cupru şi reducerea acestora cu hidrogen şi carbon, conform reacţiilor:

$$CuS + H_2 = Cu + H_2S \quad (6)$$
$$Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S \quad (6')$$
$$2CuS + C = 2Cu + CS_2 \quad (7)$$
$$2Cu_2S + C = 4Cu + CS_2 \quad (7')$$
$$2CuS \rightleftharpoons Cu_2S + 1/2S_2 \quad (8)$$
$$Cu_2S \rightleftharpoons 2Cu + 1/2S_2 \quad (8')$$
$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2 \quad (9)$$

Dintre aceste reacţii, pînă în prezent, au fost studiate atît din punct de vedere termodinamic, cît şi experimental reacţiile: (6), (6'), (7), (7'), (8), (8') şi (9), însă asupra reacţiilor: (1), (1'), (2), (2'), (3), (3'), (4) (4'), (5), (5') nu există date şi, din această cauză, a fost necesar efectuarea acestui studiu pentru a arăta posibilitatea desfăşurării procesului de reducere a sulfurilor de cupru cu gaz metan în domeniile de temperatură întîlnite în mod obişnuit în metalurgie.

Termodinamica sistemului Cu — S a fost studiată de numeroşi cercetători, care au utilizat diferite metode experimentale, rezultatele obţinute fiind sistematizate în lucrările lui Kelley [3], Vagihaski şi Sato [5], Jelinek şi Zakowski [17] etc.

Astfel, pentru determinarea tensiunii de disociere a calcozinei s-a folosit metoda indirectă cu ajutorul reacţiilor:

$$Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S \qquad K_1 = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$$

$$H_2 + 1/2\ S_2 = H_2S \qquad K_2 = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{1/2}}$$

$$2Cu_2S = 4Cu + S_2 \qquad K_3 = P_{S_2} = \frac{K_1}{K_2^2}$$

Valorile tensiunii de disociere a Cu_2S determinate pe baza acestei relaţii la diferite temperaturi sînt:

$-P_{S_2} = 0{,}0145 \cdot 10^{-7}$ at ($\log P_{S_2} = -7{,}84$) pentru 835°C

$-P_{S_2} = 0{,}0191 \cdot 10^{-7}$ at ($\log P_{S_2} = -7{,}17$) pentru 910°C

După Rossini [1], $\log K_p = 15{,}1$, unde K_p reprezintă constanta de echilibru a reacţiei de formare a calcozinei la 298°K.

Datele calculate de Vagihaski şi Sato [5] pentru constanta de echilibru a reacţiei $4Cu + S_2 = 2Cu_2S$ la temperatura mediului ambiant corespund cu cele determinate de Rossini.

Pentru potenţialul termodinamic de formare a Cu_2S, Rossini [1] şi Keley [5] au determinat următoarele expresii:

$$2Cu_S + S = Cu_2S\ (\alpha)$$
$$\Delta G = -18.440 + 11{,}7\ T \log T - 11{,}02 \cdot 10^{-3} T^2 - 32{,}76\ T$$
$$2Cu_S + S = Cu_2S\ (\beta)$$
$$\Delta G = 19.190 - 14{,}72\ T \log T + 4{,}66 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 31{,}42\ T$$

Echilibrul reacţiei de reducere a calcozinei cu hidrogen a fost studiat de Jellinek şi Zakovski [17], Biltz [10] şi Schulze [4] prin metoda trecerii reducătorului cu o viteză determinată peste proba de redus, iar Sato [5] a calculat următoarea expresie pentru determinarea constantei de echilibru:

$$\log K_p = \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = -\frac{1429}{T} + 1{,}693 \qquad (650\text{—}1\,000°C)$$

Valorile determinate cu ajutorul acestei expresii corespund cu datele obţinute de Kelley [3] şi Cox [8].

Thompson, folosind rezultatele experimentale obţinute de Kapustinsky [11] la reducerea Cu_2S cu

hidrogen, a dedus următoarele relații pentru ΔH_T^0 și ΔG_T^0:

$$\Delta H_T^0 = 13.400 - 9,49\ T + 2,72 \cdot 10^{-3}\ T^2$$

$$\Delta G_T^0 = 13.400 + 21,86\ T \log T - 2,72 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 63,64\ T$$

Pentru determinarea constantei de echilibru a reacției de reducere a calcozinei cu carbon, Gerasimov și Kristovnikov [7], folosind metoda propusă de Paravano și Malquori [6]:

$$C_{amorf} + S_2 = CS_2 \qquad K_1 = \frac{P_{CS_2}}{P_{S_2}}$$

$$Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S \qquad K_2 = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$$

$$2H_2S = 2H_2 + S_2 \qquad K_3 = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{H_2S}^2}$$

$$C_{amorf} + 2Cu_2S = 4Cu + CS_2 \quad K_4 = K_1 \cdot K_2^2 \cdot K_3 = P_{CS_2}$$

au obținut rezultatele prezente în tabela 1.

Tabela 1

VALORILE CONSTANTEI DE ECHILIBRU A REACȚIEI: $C_{amorf} + 2Cu_2S = 4Cu + CS_2$

Temperatura, °K	K_1	K_2	K_3	K_4
1 179	0,115	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$
1 282	0,179	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
1 383	0,258	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$8,48 \cdot 10^{-8}$

Covelina, făcînd parte din categoria sulfurilor superioare, are la temperaturi joase o tensiune de disociere foarte mare, valoarea sa atingînd 1 atm la temperatura de 575°C. Pentru diferite temperaturi, valorile tensiunii de disociere a covelinei după reacția $2CuS \rightarrow Cu_2S + 1/2S_2$ sînt prezentate în tabela 2.

Potențialul termodinamic izobar de formare a covelinei după Kelley [3] se determină cu ajutorul relației:

$$\Delta G_T^0 = -11,860 - 3,64\ T \log T + 2,53 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,79\ T$$

iar cel de disociere conform datelor [2], [18], [19] se calculează cu ajutorul următoarei ecuații:

$$\Delta G_T^0 = 43.100 + 1,9\ T \log T + 4,9 \cdot 10^{-3} T^2 - 67,056\ T$$

Tabela 2

VALORILE TENSIUNII DE DISOCIERE A CuS DUPĂ REACȚIA $2CuS \rightarrow Cu_2S + 1/2S_2$

Temperatura, °C	393,3	405,7	433,6	449,9	460	474	484,9	502,2	575
Tensiunea de disociere, mm Hg	0,6	1,6	11,2	80	90	210	393	595	760

Folosind datele termodinamice existente în literatura de specialitate [13], [15], referitoare la căldurile molare, entropiile și entalpiile componenților reacțiilor, s-au stabilit ecuațiile prezentate în tabelele 3 și 4 pentru variația potențialelor termodinamice. Cu ajutorul acestor expresii au fost calculate, la diferite temperaturi, valorile variației potențialelor termodinamice și ale constantelor de echilibru. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 5 și 6 și în figurile 1, 2, 3 și 4.

Analizînd reacțiile principale care au loc în procesul de reducere a sulfurilor de cupru cu gaz metan, cu ajutorul diagramelor construite pe baza calculelor termodinamice, se constată:

— Reacția 1 este posibil să se desfășoare chiar la temperaturi joase, deoarece valoarea variației potențialului termodinamic la temperatura de 500°K este de 12 954 cal, iar la temperatura de 1 000°K, de 6 015 cal. Se știe că o reacție chimică pentru care variația potențialului termodinamic are o valoare sub 10 000 cal la temperaturi joase și la presiune atmosferică, prezintă posibilitatea de a fi realizată practic, prin folosirea vidului, prin mărirea excesului de reducător sau utilizarea unor catalizatori adecvați. În cazul cînd variația potențialului termodinamic are o valoare negativă, posibilitatea ca reacția să se desfășoare la temperatura dată crește considerabil, și realizarea practică este mai puțin anevoioasă. Deci reacția (1) de reducere a covelinei cu gaz metan se va desfășura cu ușurință la temperaturi medii și va deveni energică la temperaturi ridicate.

Reacția (1') de reducere a calcozinei cu gaz metan din punct de vedere termodinamic are o mică probabilitate de desfășurare în domeniul de temperatură considerat, avînd valori ridicate și pozitive pentru variația potențialului termodinamic.

Tabela 3

EXPRESIILE POTENȚIALELOR TERMODINAMICE

Reacțiile	ΔG_T^0	Intervalul de temperatură, °K
$2CuS + CH_4 = 2Cu + C + 2H_2S$	$31\,448 - 2,11\ T \ln T + 2,67 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,82 \cdot 10^5 T^{-1} - 25,73804\ T$	298—1273
$2CuS + CH_4 = 2Cu + CS_2 + 2H_2$	$60\,371 - 9,46\ T \ln T + 5,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,55 \cdot 10^5 T^{-1} + 22,56493\ T$	298—1273
$4CuS + CH_4 = 4Cu + CS_2 + 2H_2S$	$77\,519 - 0,08\ T \ln T + 3,52 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,67 \cdot 10^5 T^{-1} - 58,98765$	298—1273
$CuS + CH_4 = Cu + C + H_2 + H_2S$	$22\,969 - 6,8\ T \ln T + 3,551 \cdot 0^{-3} T^2 + 0,76 \cdot 10^5 T^{-1} + 15,03823\ T$	298—1273
$2CuS + CH_4 = 2Cu + 1/2C + 1/2CS_2 + H_2 + H_2S$	$45\,959 - 5,785\ T \ln T + 3,98 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,685 \cdot 10^5 T^{-1} - 1,58655\ T$	298—1273
$CuS + H_2 = Cu + H_2S$	$8\,579 + 4,69\ T \ln T - 0,88 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,06 \cdot 10^5 T^{-1} - 40,83127\ T$	298—1273
$2CuS + C = 2Cu + CS_2$	$45\,981 + 2,03\ T \ln T + 0,85 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 33,14959\ T$	298—1273
$2CuS \rightarrow Cu_2S + 1/2\ S_2$	$21\,480 - 24,23\ T$	298—1273
	$22\,400 - 26,68\ T$	376— 622
	$22\,600 - 27\ T$	622— 900

Tabela 4

EXPRESIILE POTENȚIALELOR TERMODINAMICE

Nr. crt.	Reacții	Δ_T	Intervalul de temperatură, °K
1	$Cu_2S + CH_4 = 4Cu + C + 2H_2S$	48 260 + 4,87 T ln T — $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}82 \cdot 10^5$ T^{-1} — 60,75631 T 49 240 + 12,37 T ln T — $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}82 \cdot 10^5$ T^{-1} — 107,83462 T 45 196 + 6,51 T ln T — $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}82 \cdot 10^5$ T^{-1} — 63,63459 T	298—376 376—622 622—1356
2	$2Cu_2S + CH_4 = 4Cu + CS_2 + 2H_2$	77 083—2,48 T ln T + $1{,}14 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}55 \cdot 10^5$ T^{-1} — 12,45142 T 78 063 + 5,02 T ln T + $1{,}14 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}55 \cdot 10^5$ T^{-1} — 59,52963 T 74 018—0,84 T ln T + $1{,}14 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}55 \cdot 10^5$ T^{-1} — 15,3289 T	298—376 376—622 622—1356
3	$4Cu_2S + CH_4 = 8Cu + CS_2 + 2H_2S$	11 1054 + 13,88 T ln T — $4{,}76 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}67 \cdot 10^5$ T^{-1} — 129,01415 T 11 3014 + 28,88 T ln T — $4{,}76 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}67 \cdot 10^5$ T^{-1} — 223,18077 T 10 4924 + 17,16 T ln T — $4{,}76 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}67 \cdot 10^5$ T^{-1} — 134,77051 T	298—376 376—622 622—1356
4	$Cu_2S + CH_4 = 2Cu + C + H_2 + H_2S$	31 325—3,31 T ln T + $1{,}48 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}76 \cdot 10^5$ T^{-1} — 2,46989 T 31 815 + 0,44 T ln T + $1{,}48 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}76 \cdot 10^5$ T^{-1} — 26,00904 T 29 793—2,49 T ln T + $1{,}48 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}76 \cdot 10^5$ T^{-1} — 3,89897 T	298—376 376—622 622—1356
5	$2Cu_2C + CH_4 = 4Cu + 1/2\ C + 1/2\ CS_2 + H_2 + H_2S$	62 671 + 1,195 T ln T — $0{,}165 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}685 \cdot 10^5$ T^{-1} — 36,60387 T 63 651 + 8,695 T ln T — $0{,}165 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}685 \cdot 10^5$ T^{-1} — 83,68213 T 59 607 + 2,885 T ln T — $0{,}165 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}685 \cdot 10^5$ T^{-1} — 39,4817 T	298—376 376—622 622—1356
6	$Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$	16 935 + 8,18 T ln T — $2{,}95 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}06 \cdot 10^5$ T^{-1} — 58,2863 T 17 425 + 11,93 T ln T — $2{,}95 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}06 \cdot 10^5$ T^{-1} — 81,82545 T 15 403 + 9 T ln T — $2{,}95 \cdot 10^{-3}$ T^2 + $0{,}06 \cdot 10^5$ T^{-1} — 59,73552 T	298—376 376—622 622—1356
7	$2Cu_2S + C = 4Cu + CS_2$	62 794 + 9,01 T ln T — $3{,}29 \cdot 10^{-3}$ T^2 — $0{,}15 \cdot 10^5$ T^{-1} — 68,26474 T 63 774 + 16,51 T ln T — $3{,}29 \cdot 10^{-3}$ T^2 — $0{,}15 \cdot 10^5$ T^{-1} — 115,34305 T 59 726 + 10,65 T ln T — $3{,}29 \cdot 10^{-3}$ T^2 — $0{,}15 \cdot 10^5$ T^{-1} — 71,14292 T	298—376 376—622 622—1356
8	$Cu_2S \rightarrow 2Cu + 1/2S_2$	35 150 + 2,72 T log T — 21,95 T 35 640 + 11,35 T log T — 45,48 T 33 620 + 4,6 T log T — 23,35 T 37 320 + 4,6 T log T — 25,9 T	298—376 376—622 622—1356 1400—1600

Tabela 5

VALORILE FUNCȚIILOR TERMODINAMICE

Nr. crt.	Reacția	Funcția termodinamică	Temperatura °K			
			298	500	1 000	1 273
1	$2CuS + CH_4 = 2Cu + C + 2H_2S$	ΔG	20.808	12.954	—6015	—16.027
		$\log K_p$	$\bar{16},8449$	$\bar{6},53829$	1,31449	2,75142
		K_p	$3,68 \cdot 10^{-16}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	20,625	564,2
2	$2CuS + CH_4 = 2Cu + CS_2 + 2H_2$	ΔG	51.689	43.689	22.923	11.800
		$\log K_p$	$\bar{38},10484$	$\bar{20},90518$	$\bar{6},9906$	$\bar{2},36$
		K_p	$1,27 \cdot 10^{-38}$	$8,04 \cdot 10^{-20}$	$9,786 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$
3	$4CuS + CH_4 = 4Cu + CS_2 + 2H_2S$	ΔG	60.342	48.781	21.555	7.397
		$\log K_p$	$\bar{45},7632$	$\bar{22},23864$	$\bar{5},2897$	$\bar{2},73$
		K_p	$5,797 \cdot 10^{-45}$	$1,73 \cdot 10^{-22}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-2}$
4	$CuS + CH_4 = Cu + C + H_2 + H_2S$	ΔG	16.475	10.398	—5.340	—13.960
		$\log K_p$	$\bar{13},9216$	$\bar{5},45542$	1,16696	2,3966
		K_p	$8,321 \cdot 10^{-13}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	14,685	249,25
5	$2CuS + CH_4 = 2Cu + 1/2C + 1/2CS_2 + H_2 + H_2S$	ΔG	37.236	28.322	8.454	2.114
		$\log K_p$	$\bar{28},7$	$\bar{13},6215$	$\bar{2},15254$	$\bar{0},36292$
		K_p	$5 \cdot 10^{-28}$	$4,183 \cdot 10^{-13}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	2,3065
6	$CuS + H_2 = Cu + H_2S$	ΔG	4.330	2.528	—739	—2134
		$\log K_p$	$\bar{4},8254$	$\bar{2},8951$	0,1615	0,36652
		K_p	$6,69 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-2}$	1,455	2,3355
7	$2CuS + C = 2Cu + CS_2$	ΔG	39.574	35.957	27.719	23.647
		$\log K_p$	$\bar{30},98974$	$\bar{16},28759$	$7,94253$	$\bar{5},94026$
		K_p	$9,77 \cdot 10^{-30}$	$1,97 \cdot 10^{-16}$	$8,76 \cdot 10^{-7}$	$8,72 \cdot 10^{-5}$
8	$2CuS \rightarrow Cu_2S + 1/2S_2$	ΔG	14.259	9060	—4400	—
		$\log K_p$	$\bar{11},54611$	$\bar{4},0402$	0,9615	—
		K_p	$3,527 \cdot 10^{-11}$	$1,096 \cdot 10^{-4}$	9,15	—

Reacțiile (2) și (2′) au o probabilitate termodinamică de desfășurare extrem de mică. Pe tot domeniul de temperatură luat în calcul valorile potențialelor termodinamice sînt pozitive. Astfel, de exemplu, la temperatura de 1 000°K pentru CuS:

$$\Delta G_T^O = 22.923 \text{ cal și } K_p = 9,786 \cdot 10^{-6}$$

iar pentru Cu_2S:

$$\Delta G_T^O = 54.081 \text{ cal și } K_p = 1,52 \cdot 10^{-12}$$

Reacțiile (3) și (3′) din punct de vedere termodinamic nu se pot desfășura în domeniul de temperaturi considerat. Din datele termodinamice obținute se constată că probabilitatea de desfășurare a acestor reacții pe întregul interval de temperatură este mai mică decît probabilitatea de desfășurare a reacțiilor de disociere a sulfurilor.

Reacțiile (4) și (4′) se desfășoară cu ușurință la temperaturi joase și devin energice la temperaturi medii, fiind apreciate ca principalele reacții ce participă la procesul de reducere a sulfurilor de cupru cu gaz metan. La 1 000°K, valorile potențialelor termodinamice ale acestor reacții sînt apropiate de zero, iar constantele de echilibru de unu. Astfel, pentru CuS:

$$\Delta G_T^O = -5340 \text{ cal}; K_p = 14,685$$

iar pentru Cu_2S:

$$\Delta G_T^O = +10\,249 \text{ cal}; K_p = 5,758 \cdot 10^{-3}$$

De asemenea, se observă că probabilitatea de desfășurare a reacțiilor (4) și (4′) este superioară probabilității de desfășurare a reacțiilor de disociere chiar și în cazul covelinei.

Din datele termodinamice calculate se constată că reacțiile de reducere (5) și (5′) au valori ale variației potențialelor termodinamice mai mari de 10 000 cal, ceea ce arată că probabilitatea de desfășurare a lor este minimă.

Reacțiile (6) și (6′) de reducere a covelinei și calcozinei cu hidrogen la temperaturi coborîte au valori ale variației potențialelor termodinamice mici și pozitive. O dată cu creșterea temperaturii, valorile variației potențialelor termodinamice scad, însă micșorarea lor în raport cu temperatura este mult mai mică decît în cazul reacțiilor de reducere cu gaz metan.

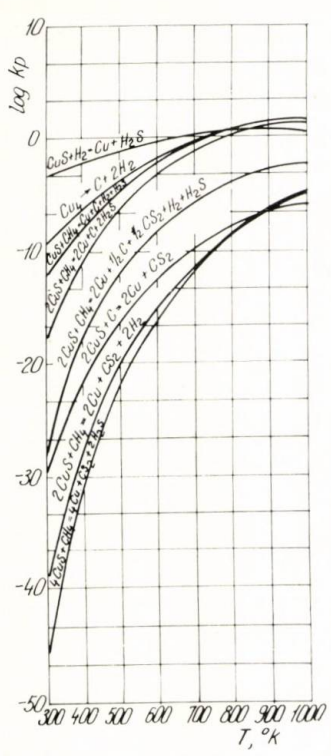


Fig. 1. Variația logaritmului constantei de echilibru a reacțiilor din sistemul CH_4—CuS în funcție de temperatură.

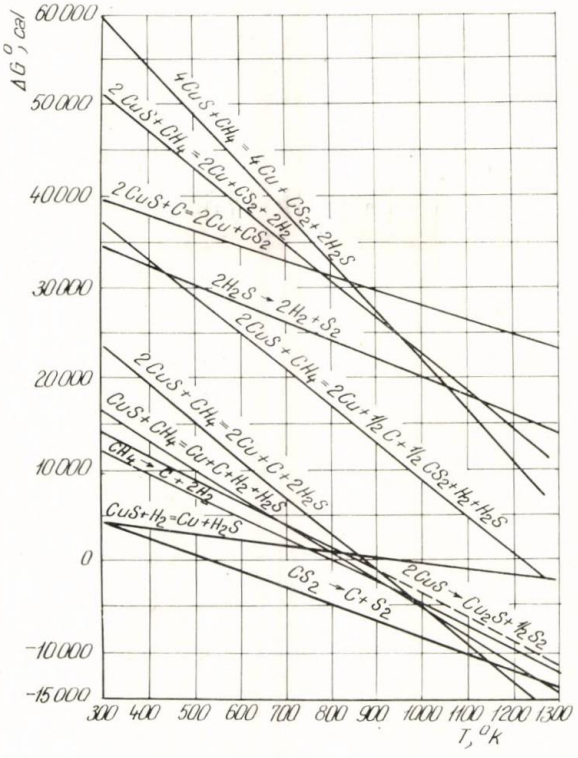


Fig. 2. Variația potențialelor termodinamice isobare a reacțiilor din sistemul CH_4 — CuS în funcție de temperatură.

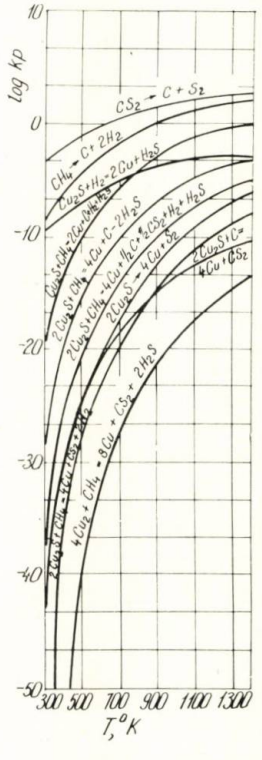


Fig. 3. Variația logaritmului constantei de echilibru a reacțiilor din sistemul CH_4 — Cu_2S în funcție de temperatură.

Reacția (6') prezintă o particularitate deosebită: variația potențialului termodinamic minim determinat prin calcul se obține la temperaturi medii. Atît la temperaturi ridicate cît și la temperaturi joase, valorile calculate pentru variația potențialului termodinamic sînt mai mari și pozitive. Bazați pe aceste considerente se poate afirma că hidrogenul participă la procesul de reducere, și unele cercetări experimentale confirmă faptul că la temperatura de 600°C Cu_2S se reduce cu ușurință în prezența atmosferei de hidrogen. Totuși, aceste cercetări nu pot să fie suficient de concludente. Cauza apariției cuprului la această temperatură poate să fie explicată pe baza următoarelor ipoteze:

a) Procesul de reducere a calcozinei cu hidrogen la temperatura de 600°C poate să se desfășoare dacă se asigură condiții speciale (un exces mare de reducător în sistem), care favorizează deplasarea echilibrului reacției spre dreapta, datorită eliminării rapide a hidrogenului sulfurat.

b) Hidrogenul din sistem, la această temperatură, constituie numai gazul principal al atmosferei cuptorului, îndeplinind rolul de a se combina cu sulful rezultat la disocierea sulfurii cuprice sau cuproase. Cauza apariției cuprului în sistem, conform acestei ipoteze, ar fi că în domeniul temperaturii de 600°C are loc transformarea calcozinei în covelină și invers. Deci, dacă temperatura depășește valoarea de 575°C, atunci covelina se va disocia conform reacției:

$$2CuS \rightarrow Cu_2S + 1/2S_2$$

dacă temperatura are valori sub 575°C, atunci calcozina se va disocia conform reacției:

$$Cu_2S \rightarrow CuS + Cu$$

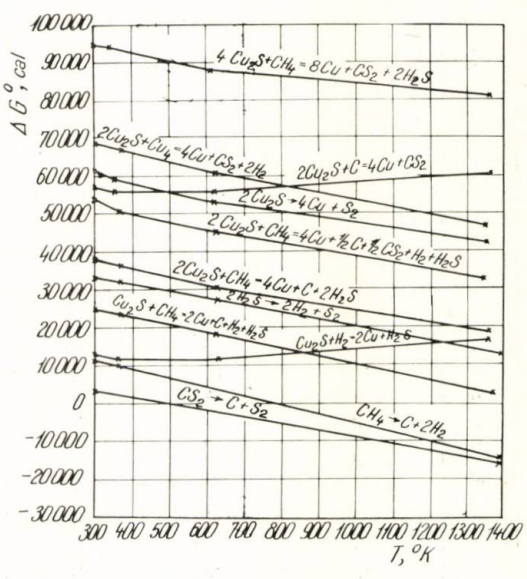


Fig. 4. Variația potențialelor termodinamice isobare a reacțiilor din sistemul CH_4 — Cu_2S în funcție de temperatură.

Tabela 6

VALORILE FUNCȚIILOR TERMODINAMICE

Nr. crt.	Reacția	Funcția termodinamică	Temperatura, °K					
			298	376	500	622	1 000	1356
1	$2Cu_2S + CH_4 = 4Cu + C + 2H_2S$	ΔG	38.568	36·287	33.619	31.226	25.143	19 825
		$\log K_p$	$\bar{29},72416$	$\bar{22},91962$	$\bar{15},30638$	$\bar{1}2,63$	$\bar{6},50546$	$\bar{4},805$
		K_p	$5,3\cdot10^{-29}$	$8.31\cdot10^{-22}$	$2,01\cdot10^{-15}$	$4,266\cdot10^{-12}$	$3,203\cdot10^{-6}$	$6,383\cdot10^{-4}$
2	$2Cu_2S + CH_4 = 4Cu + CS_2 + 2H_2S$	ΔG	69.446	67,172	64.291	61.651	54.081	47.053
		$\log K_p$	$\bar{51},09091$	$\bar{40},97037$	$\bar{29},46372$	$\bar{23},54916$	$\bar{1}2,18158$	$\bar{8},41692$
		K_p	$1,233\cdot10^{-51}$	$9,34\cdot10^{-40}$	$2,9\cdot10^{-24}$	$3,624\cdot10^{-23}$	$1,52\cdot10^{-12}$	$2,612\cdot10^{-8}$
3	$4Cu_2S + CH_4 = 8Cu + CS_2 + 2H_2S$	ΔG	95.871	93.996	90.162	88.025	83.997	81296
		$\log K_p$	$\bar{71},71408$	$\bar{53},38292$	$\bar{40},5927$	$\bar{33},94428$	$\bar{19},644$	$\bar{14},8993$
		K_p	$5,177\cdot10^{-71}$	$2,42\cdot10^{-53}$	$3,9\cdot10^{-40}$	$8,8\cdot10^{-33}$	$1,46\cdot10^{-19}$	$7,942\cdot10^{-14}$
4	$Cu_2S + CH_4 = 2Cu + C + H_2 + H_2S$	ΔG	25.356	23.428	20.701	18.093	10.249	2.930
		$\log K_p$	$\bar{19},41$	$\bar{14}.38698$	$\bar{10},95236$	$\bar{7},41115$	$\bar{3},76027$	$\bar{1},5278$
		K_p	$2,57\cdot10^{-19}$	$2,44\cdot10^{-14}$	$8,96\cdot10^{-10}$	$2,58\cdot10^{-7}$	$5,758\cdot10^{-3}$	0,3371
5	$2Cu_2S + CH_4 = 4Cu + 1/2C + 1/2CS_2 + H_2 + H_2S$	ΔG	54.007	51.732	48.955	46.298	39.612	33439
		$\log K_p$	$\bar{40},40542$	$\bar{31},94074$	$\bar{22},60538$	$\bar{17},73542$	$\bar{9},34353$	$\bar{6},61096$
		K_p	$2,544\cdot10^{-40}$	$\bar{8},724\cdot10^{-31}$	$4,014\cdot10^{-22}$	$5,44\cdot10^{-17}$	$2,206\cdot10^{-9}$	$4,083\cdot10^{-6}$
6	$Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$	ΔG	13.212	12.856	12.806	13.071	14.954	16994
		$\log K_p$	$\bar{10},31378$	8,52992	$\bar{6},40293$	$\bar{5},40724$	$\bar{4},73208$	$\bar{3},26126$
		K_p	$2,06\cdot10^{-10}$	$\bar{3},39\cdot10^{-8}$	$2,51\cdot10^{-6}$	$2,56\cdot10^{-5}$	$5,41\cdot10^{-4}$	$1,82\cdot10^{-3}$
7	$2Cu_2S + C = 4Cu + CS_2$	ΔG	57.304	56.717	56.511	56.743	58.777	61 175
		$\log K_p$	$\bar{43},98973$	$\bar{33},04416$	$\bar{25}.30114$	$\bar{20},06219$	$\bar{13},15538$	$\bar{10},14263$
		K_p	$9,75\cdot10^{-43}$	$1,11\cdot10^{-33}$	$2,01\cdot10^{-25}$	$1,15\cdot10^{-20}$	$1,43\cdot10^{-13}$	$1,39\cdot10^{-10}$
8	$Cu_2S \rightarrow 2Cu + 1/2S_2$	ΔG	61.230	58.862	—	54.148	48.140	—
		$\log K_p$	$\bar{45},10997$	$\bar{35},7078$	—	$\bar{20},97677$	$\bar{11},4799$	—
		K_p	$1,39\cdot10^{-45}$	$5,1\cdot10^{-35}$	—	$9,48\cdot10^{-20}$	$3,02\cdot10^{-11}$	—

Datele termodinamice ale reacţiilor (7) şi (7′) calculate arată că pentru sulfurile considerate carbonul nu poate fi un reducător adecvat în domeniile de temperatură întîlnite de regulă în metalurgia metalelor neferoase. Acest lucru demonstrează că reducerea sulfurilor se realizează fie numai cu hidrogenul rezultat din disocierea gazului metan, fie însuşi cu gazul metan. Totuşi, în literatura de specialitate se menţionează că, în domeniul temperaturilor coborîte (500—1 000°C), sulful reacţionează cu carbonul, ceea ce ar permite probabil ca la aceste temperaturi să se realizeze şi reacţia de reducere cu carbon a sulfurilor de cupru. Avînd în vedere faptul că probabilitatea termodinamică de desfăşurare a reacţiilor (7) şi (7′) este mult mai mică decît probabilitatea de desfăşurare a reacţiilor de disociere (8) şi (8′), se poate afirma că majoritatea carbonului rezultat ca un produs al disocierii gazului metan sau a procesului de reducere va fi antrenat ca atare cu gazele sau se va depune sub formă de negru de fum pe pereţii camerei de reacţie.

Din diagramele prezentate în figurile 1 şi 2 se constată că dreptele care reprezintă variaţia cu temperatura a potenţialelor termodinamice şi curbele ce reprezintă variaţia cu temperatura a logaritmului constantelor de echilibru se intersectează. Astfel, de exemplu, la temperaturi sub 790°K ordinea de desfăşurare a reacţiilor este 6, 8, 4, 1; la temperaturi mai mari de 790°K ordinea de desfăşurare a reacţiilor ar fi 4, 8, 6, 1, iar la temperaturi de peste 950°K ordinea de desfăşurare a reacţiilor se schimbă din nou 4, 8, 1, 6. Rezultă deci că, la temperaturi coborîte, probabilitatea termodinamică cea mai mare de desfăşurare o are reacţia (6), iar la temperaturi ridicate reacţia (4) devine cea mai energică.

Concluzii

Pe baza calculelor termodinamice efectuate asupra principalelor reacţii de reducere a calcozinei şi covelinei cu gaz metan se pot enunţa următoarele concluzii:

a) Reacţiile (2), (2′), (3), (3′), (7), (7′) şi (5′) participă în mică măsură la desfăşurarea procesului de reducere, deoarece valorile variaţiei potenţialelor termodinamice, chiar la temperaturi ridicate, sînt mari şi pozitive, iar constantele de echilibru au valori subunitare.

b) Reacţiile (1), (1′), (4), (4′), (6) şi (6′) sînt, după datele termodinamice, reacţiile principale ale procesului de reducere a sulfurilor de cupru cu gaz metan. Toate aceste reacţii au condiţii mai favorabile de desfăşurare decît reacţiile de disociere ale sulfurilor, deoarece la temperaturi mai mari de 1 000°K majoritatea au valori negative pentru variaţia potenţialelor termodinamice. Totuşi, pentru reducerea Cu_2S cu gaz metan în intervalul de temperaturi cuprins între 1 000 şi 1 500°K, singura reacţie posibilă în condiţii normale este reacţia (4′).

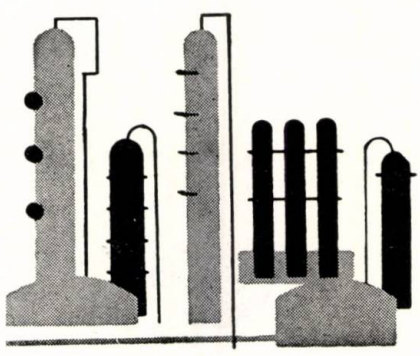
În cazul însă cînd procesul de reducere se desfăşoară cu un exces mare de gaz metan sînt create premisele participării şi a reacţiilor (6′) şi (1′), împreună cu reacţia (4′), la efectuarea procesului de reducere.

c) Se constată că probabilitatea de desfăşurare a reacţiilor principale de reducere cu gaz metan a sulfurilor de cupru (reacţii de acelaşi tip) este cu atît mai ridicată cu cît stabilitatea sulfurii este mai mică.

d) Studiul efectuat, confirmă faptul că gazul metan este un reducător activ pentru sulfurile de cupru, putînd fi utilizat în acest scop.

Bibliografie

1. Rossini, N. Selectiv Valuar of chemical thermodynamic properties Washington, 1952.
2. Randell Nielsen West. În: Ind. Eng. Chem. **23**, 1931, p. 388—400.
3. Kelley, K. K. În: Bur. of Min. Bul. 476, 1949, 406, 1937.
4. Schulze, A. În: Physikal, **2**, nr. 22, 1921, p. 403.
5. Vogihaski, N. şi Sato, A. În: Japan Inst. Met., **161**, 1952, p. 483—486.
6. Parravano, A. şi Malquori, C. În: Gazz Chem. Ital., 1929.
7. Gerassimov — Vosstanovlenie polisernistoi medii vodorodon, Ginţvetmet, 1934.
8. Cox, E. În: Bochelder and all y Metals, 27—31/1949.
9. Sahov, A. S., Krestovnikov, A. N. şi Gerasimov, I. Himiceskaia termodinamika v ţvetnoi metallurghii, Moscova, 1960.
10. Biltz, A. S. În: Anorg. Chem. **190**, 1930, p. 173.
11. Kapustinski, A. F. În: J. Phys. Chem. **119**, 1926.
12. Ienciu, M. Teză de doctorat — Bucureşti, 1969.
13. Oprea, F. Teoria proceselor metalurgice, Bucureşti, 1966.
14. Esin, O. A. Fiziceskaia himiia pirometallurghiceskih proţesov, Moscova, 1966.
15. Kubacevski, O. şi Evans, L. L. În: Metallurgical Thermochemistry, London, 1958.
16. Vaniukov, V. A. şi Kiseleva, N. A. Culegere jubiliară de lucrări ştiinţifice, nr. 7, Minţvetmetzalato Gonti, 1939.
17. Jelinek, S. şi Zakowsky, F. În: J. Anorg. Chem., **142**, nr. 1, 1925, p. 53.
18. Wassjuchnowo, M. Das Gluckgewicht Cu, Cu_2S Dess Berlin, 1909.
19. Allen a Lombard Amer. s Sci, **4**, nr. 43, 1917, p. 185.
20. Urazov, G. G. Izvestia, Petrogradskovo politehniceskovo Institute, nr. 23, 1915, p. 593.



S. Sîrbu: **Utilaj pentru cercetarea ştiinţifică.**

Micropompă de laborator pentru unul şi mai mulţi componenţi.

În figura 1 şi 2 se dă schema de principiu a unei micropompe cu 6 componente.

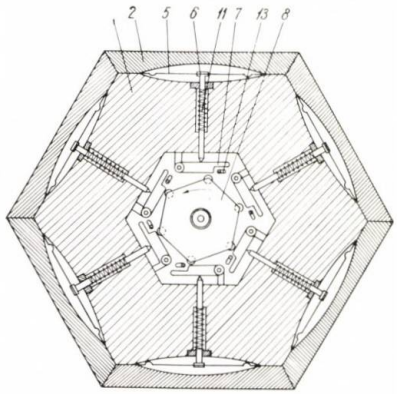


Fig. 1.

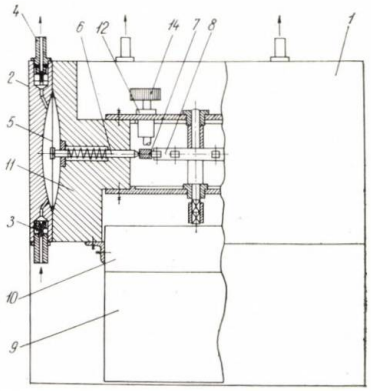


Fig. 2.

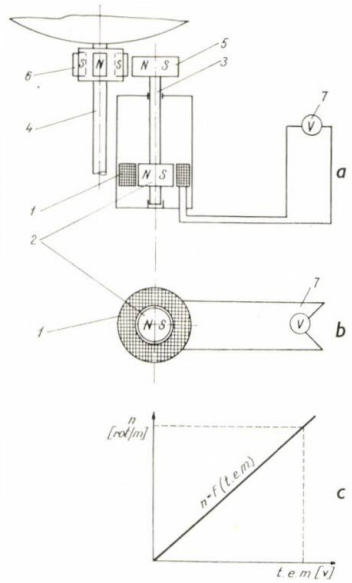


Fig. 3.

Pe corpul pompei *1* sînt fixate capacele *2*, în care se fixează supapele de admisie *3* şi cele de evacuare *4*. Membrana *5* este antrenată de motorul electric sincron *9*, prin intermediul reductorului de viteză *10*, al tamburului cu role *8* şi al tijei *6*. Reglarea debitelor fiecărui component în parte se face cu ajutorul dispozitivului *12*, care limitează cursa tijei *6* şi, respectiv, membrana *5*. Rozeta *14* este confecţionată astfel încît la două rotaţii complete, levierul *7* să fie deplasat cu întreaga cursă pe care rolele tamburului *8* o pot realiza, reglînd practic debitul de la zero, la cel nominal. Pînă în prezent au fost confecţionate micropompe cu unul, doi şi cinci componenţi şi formează obiectul unui brevet de invenţie.

Performanţele tehnice ale micropompelor sînt:

— Debitul: $Q = 0$—1 l/h.

— Presiunea de refulare: $P_{max} = 1\,000$ mm H_2O.

— Reglajul debitelor: continuu, în limitele de la zero la maximum şi cu independenţă totală între reactanţi.

— Finеţea reglajului: două rotaţii ale rozetei *14* pentru întregul domeniu de lucru al pompei (0—1 l/h), adică circa 1 ml grad unghiular.

Dispozitiv de măsurare a turaţiei la agitatoarele de puteri mici şi foarte mici.

Dispozitivul menţionat, bazat pe sistemul de traducere a turaţiei într-o mărime electrică este destinat, în special, laboratoarelor de cercetare ştiinţifică, care utilizează agitatoare de puteri foarte mici (2—5 W).

În figura 3 (*a*, *b*) este dat principiul de funcţionare a dispozitivului, iar în figura 3 *c*, diagrama de transformare a t.e.m. în rotaţii şi invers.

Traductorul de turaţie propriu-zis este format din statorul *1* şi rotorul *2*, care, în funcţie de viteza de rotaţie a axului *3*, dă la ieşire o t.e.m., care se măsoară cu voltmetrul *7*; voltmetrul poate fi etalonat şi direct, în rot./min.

Sistemul de cuplare a axului motor *4*, cu axul tahogeneratorului *3*, se face cu ajutorul cuplajului magnetic, compus din magneţii permanenţi *5* şi *6*, care realizează mersul sincron al celor două axe (*3* şi *4*).

Pentru realizarea unei sensibilităţi mărite, pe axul motor *4* s-a pus un număr mai mare de magneţi faţă de axul condus *3*, realizîndu-se astfel un raport de transmisie supraunitar. În cazul dispozitivului realizat s-a ales raportul numerelor de poli egal cu 2/1. Cu acelaşi scop s-a ales şi pentru statorul *1* un număr de poli mărit (de exemplu *4*).

Caracteristicile tehnice ale dispozitivului sînt:

— Domeniul de măsurare: 20—10 000 rot./min.

— t.e.m. corespunzătoare $U_{max} = 15$ V.

— Puterea consumată pentru antrenarea traductorului este imperceptibilă, deoarece axele se cuplează fără frecare.

— Precizia de măsurare este dată numai de clasa de precizie a voltmetrului *7*, deoarece cuplarea axelor este sincronă.

I. C. Răducanu

Depunerea galvanică a staniului lucios din băi de săruri topite utilizînd anozi insolubili de grafit. II

Prima parte a acestui studiu a fost consacrată depunerii galvanice a staniului, din săruri topite, utilizînd anod solubil din staniu lichid [1].

1. Obiectul cercetării

În lucrarea de față vor fi expuse rezultatele experimentale privind depunerea galvanică a staniului pe benzi din oțel, din medii de săruri topite, utilizînd anozi insolubili din grafit. Aceste rezultate au un caracter original, literatura de specialitate necitînd studii similare. Cercetările din prezentul studiu au fost efectuate pe oțel, întrucît marea majoritate a obiectelor și pieselor din industria constructoare de mașini sînt confecționate din oțel.

2. Partea experimentală

S-a utilizat electrolitul a cărui compoziție este indicată în tabela 1.

Tabela 1

Substanța	% gr.
$SnCl_2$	80
KCl	15
$ZnCl_2$	5

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ a fost în prealabil supusă deshidratării (140—160°C), cînd se formează o spumă abundentă, care treptat dispare pe măsură ce temperatura, se ridică la 300°C. După deshidratare, electrolitul, adus la compoziția arătată a fost introdus în celula de electroliză (fig. 1).

Toate substanțele chimice utilizate au fost de puritate analitică (p.a.).

Drept catod s-au utilizat benzi din OL (C: 0,06—0,12%; Mn: 0,25—0,50%, Si (max): 0,07%; S (max): 0,055%; P (max): 0,045%) cu o suprafață activă de 3,2 cm^2.

Distanța între electrozi a fost menținută constantă (2 cm) în toate determinările efectuate, și anume: măsurarea rezistenței, a tensiunii electromotoare a cuplului (+) C/topitură/Fe(—) și depunere catodică a staniului pe oțel.

Drept anozi s-au utilizat anozi din grafit special (Kohle C. Conradty — Nürnberg Element) de secțiune semicirculară (diametrul 2 cm, înălțimea totală 10 cm) montați vertical cu suprafețele plane spre interior și paralele cu suprafața catodului de oțel. Rezistența specifică electrică a anozilor era de: 9—14 Ω. mm^2/m.

Utilizarea anozilor insolubili din grafit constituie o soluție tehnică originală, care prezintă avantajul unui foarte bun contact electric și permite, totodată, acoperirea simultană a ambelor fețe ale catodului, care în această variantă este introdus total în topitură.

S-a efectuat, mai întîi, măsurarea rezistenței electrice a dispozitivului de electroliză care constituie de fapt cuplul: (+) C/topitură/Fe(—).

Se constată că, în acest caz, spre deosebire de cuplul (—) Sn/topitură/Fe (+) descris în prima parte a lucrării, polaritatea electrodului de fier s-a schimbat, întrucît electrodul de grafit are în acest caz rol de pol pozitiv.

Rezistența sistemului și t.e.m. a cuplului, menționate, au fost măsurate pentru temperaturi cuprinse între 225 și 350 ± 2°C. Rezultatele acestor măsurători sînt prezentate în diagramele din figurile 2 și 3. Din

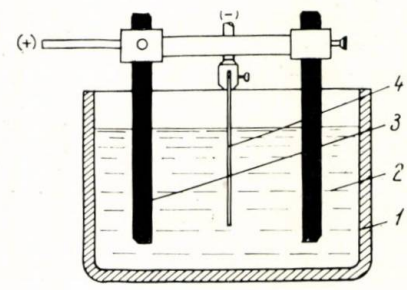


Fig. 1. Schema dispozitivului de electroliză pentru depunerea galvanică a Sn din topituri, utilizînd anozi insolubili din grafit.
1 — creuzet de porțelan; *2* — topitură; *3* — anozi din grafit; *4* — catod (obiectul de acoperit galvanic).

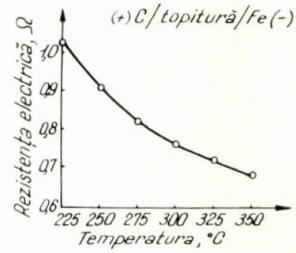


Fig. 2. Dependența rezistenței electrice a cuplului, (+) C/topitură/Fe (—), de temperatură.

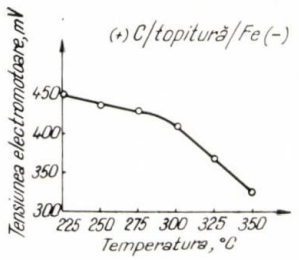


Fig. 3. Variația tensiunii electromotoare a cuplului. (+) C/topitură/Fe (—) cu temperatura.

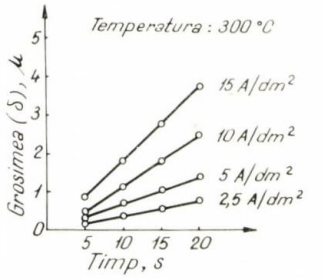


Fig. 4. Dependența grosimii stratului de staniu δ (microni) de timpul de depunere (secunde) pentru diferite densități de curent (2,5—15 A/dm²) la temperatura de 300°C.

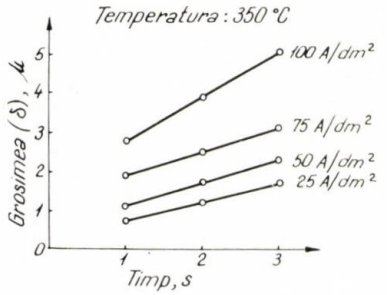


Fig. 5. Dependența grosimii stratului de staniu δ (microni) de timpul de depunere (secunde) pentru diferite densități de curent (25—100 A/dm²) la temperatura de 350°C.

figura 2 rezultă că rezistența electrică scade cu creșterea temperaturii (conductibilitatea electrică crește ca urmare a măririi mobilității ionilor prezenți în topitură o dată cu creșterea temperaturii).

Din figura 3 rezultă că t.e.m. a cuplului studiat scade o dată cu creșterea temperaturii, dar curba prezintă două domenii distincte, cu pante diferite, și anume: pentru intervalul de temperatură de la 225 la 287,5°C coeficientul de variație al t.e.m. cu temperatura este $\frac{dE}{dT} = 0{,}4$ mV/°C, iar pentru intervalul de temperatură de la 287,5 la 350°C, $\frac{dE}{dT} = 1{,}6$ mV/°C. Acest lucru este posibil legat de energiile de activare a conductibilităților amestecurilor de combinații complexe [2].

După cum se știe, prin încălzirea $SnCl_2$ în oxigen rezultă dioxid și tetraclorură de staniu [3], substanță care are o conductivitate echivalentă aproape neglijabilă [4], și acest fapt poate să influențeze substanțial valorile rezistenței ohmice și ale t.e.m. ale cuplului studiat.

La depunerea catodică a staniului pe fier, din medii topite de clorură stanoasă, procesul catodic este următorul: $Sn^{+2} + 2\ e \rightarrow Sn$.

Procesul anodic, la electroliza clorurii stanoase topite constă în formarea $SnCl_4$ (și nu în descărcarea clorului) și, prin urmare, tensiunea de descompunere va corespunde următorului proces total [4, 5]:

$$2\,SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Sn$$

Întrucît în procedeul propus se lucrează cu anozi insolubili, înseamnă că treptat, pe măsură ce se trece prin electrolizor o cantitate de electricitate din ce în ce mai mare, conținutul în ioni Sn^{2+} se micșorează. De exemplu, pentru o cantitate de electricitate Q = 292 C, din topitură se depune o cantitate de staniu metalic de 0,18 g. Această scădere a conținutului de staniu este neînsemnată dacă se ține seama că în 100 g topitură există inițial 50,05 g Sn metalic.

Pentru determinarea conținutului de Sn metalic din topitură au fost folosite două metode de analiză. Prima metodă este metoda electrogravimetrică conform căreia o cantitate 0,1—0,3 g de staniu ca Sn^{2+} sau Sn^{4+} s-a dizolvat în 12 ml HCl, s-a diluat la 200 ml și s-au adăugat 2 g $NH_2OH \cdot HCl$ (p.a.). S-a utilizat un catod din platină cuprat în prealabil, iar electroliza s-a efectuat la temperatura de 40—45°C sub potențial controlat la —0,64 V [6] sub agitare (800 rot./min).

A doua metodă utilizată la determinarea staniului a fost metoda amperometrică potrivit căreia o cantitate de 0,12—54 mg staniu poate fi determinată în aproximativ 30 ml, 3,5—4% HCl, utilizînd ca agent de titrare $KBrO_3$ (în, cazul de față soluție 0,1 M). Ca electrozi s-au utilizat electrodul picător de mercur (potențialul aplicat fiind de —0,20 V, în raport cu electrodul normal de hidrogen) și electrodul de calomel saturat [7]. Clorura stanoasă este un reducător puternic [8], care, în soluție de HCl, se poate oxida cu bromat de potasiu la tetraclorură de staniu, iar bromul este redus la brom molecular [9]. Curentul de difuziune din curba $I = f(V)$, unde V reprezintă ml soluție 0,1 M $KBrO_3$, a fost cuprins între 3 și 26 μA. Toate determinările au fost efectuate sub agitare electromagnetică.

Valorile experimentale privind determinarea conținutului de Sn, prin cele două metode, concordă bine.

Se înțelege că, în condiții industriale de exploatare a unei asemenea băi, la densități de curent foarte mari, se impune un anumit regim pentru corectarea electrolitului cu clorură stanoasă, în special, potrivit unui grafic de exploatare.

Grosimea depunerii galvanice de staniu a fost determinată prin metode fizice [10], iar coeficientul de reflexie a fost măsurat în același mod ca și în prima parte a acestui studiu. Valoarea coeficientului de reflexie este de 38—44%, ceea ce reprezintă o depunere „lucioasă" de staniu.

Rezultatele experimentale privind depunerea galvanică a staniului pe oțel, din medii de săruri topite, sînt prezentate în diagramele din figurile 4 și 5.

După cum rezultă din aceste figuri, grosimea stratului de staniu crește aproximativ liniar cu timpul de depunere pentru o densitate de curent constantă.

La temperatura de 300°C, utilizînd o densitate de 15 A/dm², rezultă un strat de grosime 3,7 μ în 20 s.

Dacă se lucrează la temperatura de 350°C pot fi utilizate densități de curent mult mai mari și, în consecință, procesul de depunere devine mult mai intensiv. Astfel, la 100 A/dm² se obține un strat de staniu de 5,17 μ într-un timp de numai 3 s.

Încercările de a micșora și mai mult temperatura sub 300°C, spre exemplu la 250°C, au dus la depuneri necorespunzătoare ca aspect, la densități de 2,5—15 A/dm². Întrucît temperaturile prea mari nu sînt indicate din cauza descompunerii probabil mai accelerate a topiturii și măririi volatilității acesteia, se preferă temperaturi cuprinse între 300 și 320 °C.

3. Concluzii finale

Din studiul de față se desprind următoarele concluzii:

a. Staniul metalic poate fi depus pe fier în scop galvanic din medii de săruri topite, utilizînd anozi insolubili de grafit.

b. Straturile de staniu rezultate, a căror grosime poate fi controlată în funcție de densitatea de curent și de timp, sînt lucioase (sau au luciu avansat), avînd un coeficient de reflexie de 38—44%.

c. Straturile rezultate sînt lipsite de porozitate.

d. Pot fi utilizate densități de curent superioare (peste 100 A/dm²), astfel încît procedeul devine foarte rapid, intensiv și economic.

e. Timpul de acoperire este extrem de redus; spre exemplu utilizînd o densitate de curent de 100 A/dm² se obține în 3 s un strat lucios de staniu, a cărui grosime depășește 5 μ. Se înțelege că la scară industrială asemenea timpi extrem de reduși pot fi modificați în funcție de densitatea de curent și de capacitatea de răspuns a utilajului mecanic la o asemenea ritmicitate înaltă, încît acești timpi să poată fi coordonați și realizați practic.

f. Utilizarea anozilor insolubili de grafit în cazul studiului de față constituie o soluție originală, propusă de autor.

g. Utilizarea mediilor topite la depunerea Sn exclude folosirea agenților de luciu, care de regulă sînt foarte costisitori [1].

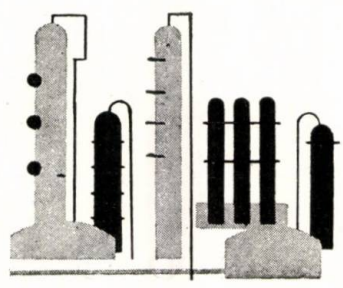
Probleme de perspectivă

1. Întrucît studiile de față au arătat că există posibilitatea utilizării în galvanotehnică a mediilor de săruri topite, aspect cu totul nou, se va consacra o serie de studii viitoare aplicării acestei metode și pentru alte metale în afară de Sn, și anume: Pb, Zn, Cd etc., care pot forma cu unele halogenuri alcaline compuși eutectici, care se topesc la temperaturi cu mult mai scăzute decît sărurile respective.

2. De asemenea, deoarece cele mai multe aliaje binare ale metalelor arătate prezintă proprietăți anticorosive superioare metalului simplu, vor fi efectuate studii pentru obținerea unor aliaje binare din medii de topituri utilizînd anozii insolubili propuși.

Bibliografie

1. Răducanu, I. C. În: Rev. Chim., 21, nr. 6, 1970, p. 349.
2. Murgulescu, I. G. Chimia fizică a electroliților topiți, Ed. Acad. R.P.R., București, 1963, p. 7.
3. Ripan, R. și Ceteanu, I. Chimia metalelor, I. Ed. didactică și pedagogică, București, 1967, p. 435.
4. Atanasiu, I. A. și Facsko, G. Electrochiimie (Principii teoretice), Ed. tehnică, București, 1958, p. 494, 499.
5. Facsko, Gh. Tehnologie electrochimică, Ed. tehnică, București, 1969, p. 162.
6. Meites, L. Handbook of Analytical Chemistry, Mc. Graw – Hall Book Company, Inc. New York, Toronto London, 1963, p. 5—179.
7. Welcher, F. J. Standard Methods of Chemical Analysis. Volume Three – Instrumental Methods, Part A. D. van Norstrand Company, Inc. Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1966, p. 396.
8. Beral, E. și Zapan, M. Chimia anorganică, Ed. tehnică, București, 1962, p. 432.
9. Bănățeanu, I., Căluşaru, A. și Slabu, Z. Metode fizico-chimice de analiză. Ed. tehnică, București, 1961, p. 81.
10. * * * Acoperiri galvanice (prescripții, control calitativ). Ed. tehnică, București, 1961, p. 123.



CHIMIA LA TÎRGUL DE TOAMNĂ DE LA LEIPZIG

Industria chimică din R. D. Germană este prezentă şi la Tîrgul de toamnă din acest an de la Leipzig, cu un program complet. În pavilioanele specializate ale ramurilor industriei chimice domină complexe cu caracter aplicativ, precum şi rezolvări de probleme şi sisteme. Prin această formă de prezentare este demonstrată capacitatea tehnico-ştiinţifică a industriei chimice, iar prin grupuri speciale de prezentare este scoasă în evidenţă unitatea dintre chimia materiilor prime, chimia prelucrătoare şi construcţia de instalaţii chimice.

20 de ţări expun cu precădere pe o suprafaţă de 18 000 m^2 produsele din branşa materiilor prime chimice şi alte produse de bază.

Alături de expozanţii din R. D. Germană, U.R.S.S., R. S. România, R. P. Polonă, R. S. Cehoslovacă, R. P. Bulgaria, sînt prezenţi şi producători din industria chimică din ţările capitaliste, ca: Anglia, Austria, Belgia, Elveţia, Franţa, Italia, Olanda, R. F. a Germaniei, Suedia şi S.U.A.

Şi în acest an, industria chimică din R. D. Germană va trezi interesul vizitatorilor prin expunerea de noi produse multiple şi interesante. Dintre aceste produse sînt semnalate: adezivi, substanţe de înălbire optică pentru industria textilă şi pielărie, noi produse de tipul răşinilor L, ca răşina L 8, un adeziv pentru producerea de lacuri cu uscare rapidă, mate şi lucioase, Epilox E 474 pentru construcţii, la prepararea mortarului, răşini epoxi pentru impregnarea betonului, noi catalizatori, cauciucuri tip BUNA pentru industria anvelopelor în vederea realizării creşterii rezistenţei de rulare.

Chimia industriei uşoare din R.D.G. prezintă la rîndul ei o serie de produse noi şi îmbunătăţite ca: cosmetice sub formă de geleuri, prin care este evitată evaporarea substanţelor şi mirosului plăcut, cosmetice pe bază de hormoni şi substanţe active cationice, vopsele de păr în nuanţe noi, creme pentru colorarea părului.

Pentru industria băuturilor, vor fi prezentate esenţe şi concentrate de lămîi şi portocale.

În vederea uşurării muncii gospodinelor, vor fi expuşi noi detergenţi care pot fi folosiţi cu apă rece, precum şi detergenţi bactericizi şi dezodoranţi pentru întreţinerea frigiderelor.

● ● ●

BREVETE

Brevet nr.: 51296

Înregistrat: 20.08.1966 — Cl.: 30, 2/20
Publicat: 18.11.1968 — C.I.B.: A 61k
Titular: Uzina de medicamente-Bucureşti — C.Z.U.: 577.16
Autori: ing. Ion Niţelea
farm. Valeriu Nicolae Pilea
farm. Natalia Zaharia
farm. Lia Trică
farm. Rodica Păiuşan

Titlul: **Procedeu de stabilizare a unor săruri de vitamina B_1, folosite în diferite forme farmaceutice**

Invenţia se referă la un procedeu de stabilizare a clorhidratului sau monohitratului de vitamina B_1 (tiamina) folosite în formele farmaceutice destinate administrării pe cale orală.

Deoarece în timpul prelucrării sau conservării, din cauza umidităţii normale acceptate în drajeuri, tablete etc., conţinînd vitamina B_1, pot avea loc degradări ale vitaminei, s-au propus metode de condiţionare a acesteia, care să împiedice degradarea.

În scopul stabilizării vitaminei B_1 în diferite forme farmaceutice, ca: tablete, drajeuri, pulveri, granule, se asociază sarea de vitamină cu un tampon uscat, reprezentat de acizi bibazici sau tribazici organici, după care amestecul se aduce într-o topitură de părţi egale alcool cetilic şi stearilic, cu temperatura 45—55°C, apoi se prelucrează prin procedeele cunoscute.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— asigură stabilitatea produsului timp îndelungat;

— procedeul este simplu şi poate fi realizat cu utilajele obişnuite din industria farmaceutică.

Brevet nr.: 51292

Înregistrat: 28.05.1965 — Cl.: 12 0, 11
Publicat: 17.09.1968 — C.I.B.: C 07c
Titular: Fabrica de produse chimice organice de sinteză SIN Bucureşti — C.Z.U.: 547.461.8
Autori: Ing. Nicolae Duinea
Chim. Elisabeta Popescu-Lascu

Titlul: **Procedeu de purificare a acidului sebacic**

Invenţia de faţă se referă la un procedeu de purificare avansată a acidului sebacic brut.

Procedeele cunoscute de purificare a acidului sebacic constau în recristalizarea la cald cu cărbune, sau recristalizarea acidului sebacic brut din alcool.

Acest procedeu prezintă dezavantajul că nu duce la obţinerea unei purităţi avansate a acidului sebacic, fapt care se reflectă în colorarea galbenă a topiturii acidului purificat.

În procedeul conform invenţiei, se înlătură acest dezavantaj. Obţinerea acidului sebacic pur este realizată prin fierberea soluţiei de sebacat alcalin, la o temperatură de 95—100°C, timp de minimum 3 ore, la pH=2, urmată de tratarea acidului sebacic separat cu 6—8% cărbune, la temperatura de 80—100°C, timp de 1 oră.

Cărbunele activ este regenerat permanent, iar apele rezultate la regenerarea cărbunelui activ se recirculă, astfel încît procesul de purificare are loc fără consumuri mari de cărbune activ şi, mai ales, fără pierderi de acid sebacic.

Acidul sebacic obţinut în urma acestui tratament are p.t. = 133—134°C; topitura sa la rece este albă, iar topitura lichidă este incoloră şi perfect transparentă, avînd culoarea 1 în scara Gardner.

Invenţia prezintă avantajul de a asigura producerea unui acid sebacic de puritate înaltă, iar realizarea procesului de purificare se face cu cheltuieli minime şi fără pierderi de acid sebacic.

● ● ●

I. Vodnár

DESCOMPUNEREA HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN PE SCHIMBĂTORI DE IONI. III

Rezultatele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen „Vionit CS-3A", în condiții statice

În primele două lucrări din această serie [1, 2] au fost prezentate rezultatele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen „Vionit CS-2", în condiții statice și dinamice. Rezultatele obținute justifică continuarea cercetărilor întreprinse care au drept scop, găsirea cationitului celui mai adecvat pentru descompunerea hidroperoxidului de cumen prin cataliză acidă, în vederea obținerii fenolului și a acetonei.

Cationiții folosiți drept catalizatori se activează în prealabil printr-o metodă inventată de autor [3]. Cationiții activați prezintă avantajul că asigură o viteză de descompunere de cîteva ori mai mare, în raport cu cationiții neactivați.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen prin cataliză acidă, în condiții statice de lucru, drept catalizator fiind utilizat cationitul indigen „Vionit CS-3A" în stare activată.

Partea experimentală

Metoda de lucru

Experiențele s-au efectuat în condiții statice și s-a urmărit influența următorilor parametri: temperatura, concentrația inițială a probelor și cantitatea de catalizator. S-a studiat, de asemenea, și influența adaosurilor de acetonă asupra procesului de descompunere. Curbele cinetice au fost trasate la patru temperaturi. În urma rezultatelor obținute s-au determinat ordinul de reacție și energia de activare.

Experiențele au fost realizate într-un vas cilindric de 200 ml, prevăzut cu o manta de încălzire, în care s-a circulat lichidul termostatat, un refrigerent ascendent și un orificiu pentru luarea probelor. Temperatura s-a menținut la valori constante cu un ultratermostat de tip Wobser U_8. Agitarea amestecului de reacție s-a realizat cu un agitator magnetic de turație mare.

Pentru experiențe s-au luat cîte 20 ml soluție cumenică de hidroperoxid de cumen cu concentrația de 1,96 moli/l și 1 g de catalizator. Probele luate în cadrul aceleiași experiențe au fost de 0,25 ml.

Variația concentrației hidroperoxidului s-a urmărit prin dozarea lui printr-o metodă iodometrică [4]. Fenolul s-a determinat colorimetric [5], iar acetona prin metoda cu hidroxilamina [6].

Capacitatea de schimb a cationitului Vionit CS-3 A utilizat drept catalizator este de 5 mech/g, granulația este cuprinsă între 0,3 și 1,2 mm, iar greutatea volumetrică variază între 800 și 900 kg/m³.

Probele de hidroperoxid luate în lucru s-au obținut prin diluarea cu cumen a hidroperoxidului de cumen concentrat.

Rezultatele experimentale

Influența parametrilor asupra procesului de descompunere a hidroperoxidului s-a urmărit în mai multe serii de experiențe. Primul parametru studiat a fost temperatura. Rezultatele experimentale sînt ilustrate în curbele din figura 1.

Folosind curbele din figura 1, se va putea afla că descompunerea hidroperoxidului de cumen la 90°C se produce cu o viteză inițială de aproximativ $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ moli. l^{-1} . min^{-1}, iar la 50°C viteza inițială este de numai $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ moli. $l^{-1}.min^{-1}$. Aceste valori demonstrează că descompunerea are loc cu o viteză mult mai mică decît în cazul cînd se folosește drept

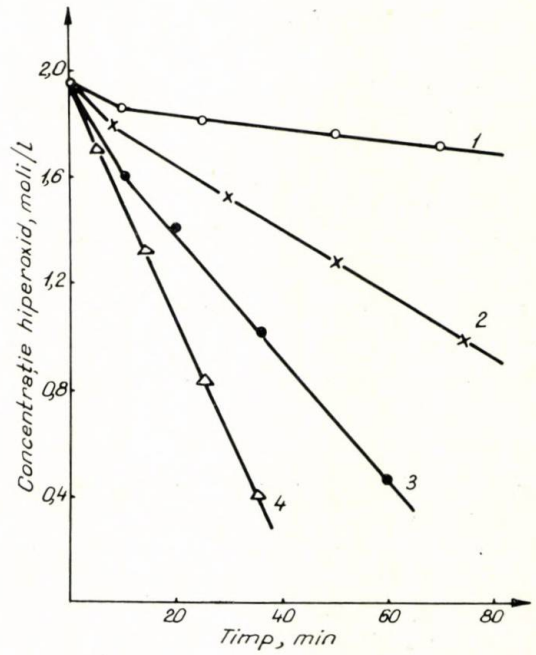


Fig. 1. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen, în moli/l în funcție de timpul de descompunere la diferite temperaturi:
1 – 50°C; *2* – 60°C; *3* – 70°C; *4* – 90°C.

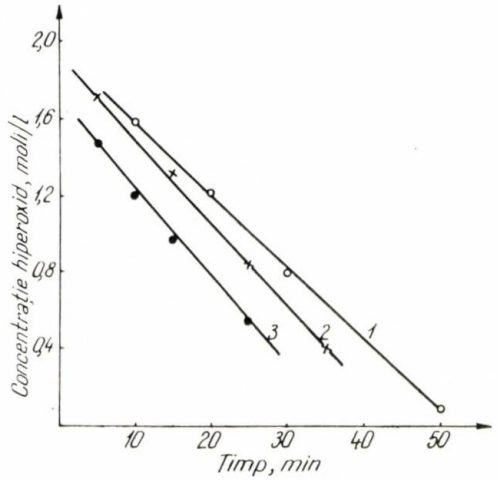


Fig. 2. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timpul de descompunere, lucrînd cu diferite cantități de catalizator la 90°C:
1 — 0,5 g cat.; *2* — 1 g cat.; *3* — 2 g cat.

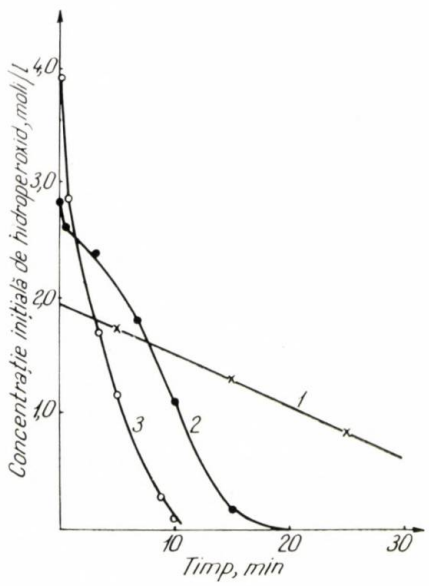


Fig. 3. Dependența dintre concentrația de hidroperoxid și timpul de descompunere, la 90°C, folosind probe cu concentrații inițiale diferite:
1 — 1,96 moli/l; *2* — 2,86 moli/l; *3* — 3,93 moli/l.

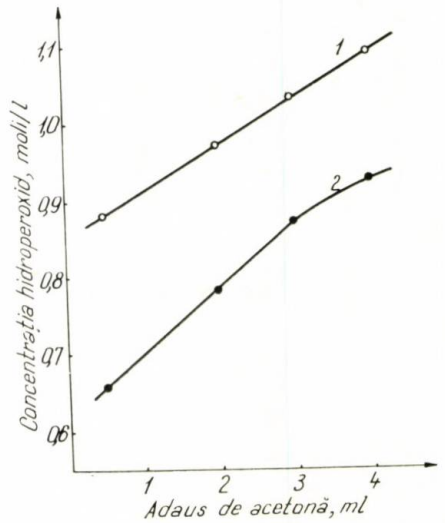


Fig. 4. Variația concentrației de hidroperoxid în funcție de adaosurile de acetonă, în ml, după diferite intervale de descompunere (t = 90°C; concentrația inițială a probei 1,96 moli/l):
1 — după 10 min.; *2* — după 15 min.

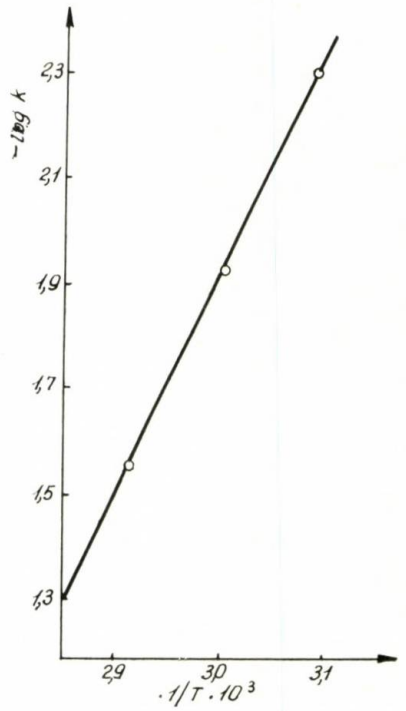


Fig. 5. Variația valorilor de log k la diferite temperaturi, în funcție de 1/T.

catalizator cationitul indigen „Vionit CS-2" (în stare activată) [1].

În următoarea serie de experiențe s-a studiat influența pe care o are variația cantității de catalizator asupra procesului de descompunere. S-a lucrat cu 0,5; 1 și 2 g de catalizator la temperatura de 90°C. Rezultatele experimentale sînt ilustrate în graficul din figura 2.

Se poate constata că viteza de descompunere variază într-o măsură foarte mică prin utilizarea diferitelor cantități de catalizator. În schimb, dacă se lucrează la temperaturi mai joase (40—60°C), atunci diferența de viteză este mai mare.

Dependența existentă între viteza de descompunere a hidroperoxidului de cumen și concentrația inițială a probei luate în lucru reiese din alura curbelor din figura 3. S-a lucrat cu probe avînd următoarele concentrații inițiale: 1,96; 2,86 și 3,93 moli/l. Temperatura s-a menținut constantă la 90°C.

Din curbele redate în figura 3 reiese că viteza de descompunere a hidroperoxidului depinde de concentrația inițială a probei într-o măsură foarte mare,

și anume la o concentrație inițială a probei de 3,93 moli/l viteza inițială de descompunere este egală cu 1,965 moli $\cdot l^{-1} min^{-1}$; această valoare scade la 0,033 moli. $\cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$ în cazul unei concentrații inițiale a probei de 1,96 moli/l. Prin urmare, pentru descompunerea hidroperoxidului de cumen pe „Vionit CS-3A" se recomandă concentrații inițiale de hidroperoxid de circa 4 moli/l și temperaturi cuprinse între 70 și 90°C.

În următoarea serie de experiențe s-a studiat influența pe care o au adaosurile de acetonă asupra procesului de descompunere. Temperatura a fost menținută constantă la 90°C. S-a lucrat cu adaosuri de acetonă de 0,5; 2; 3 și 4 ml. Probele de control (de comparație), prin care s-a urmărit desfășurarea descompunerii au fost luate în fiecare experiență după 10 și respectiv 15 min. Rezultatele experimentale au stat la baza construirii graficului din figura 4.

Se poate constata că, cu cît adaosul de acetonă este mai mare cu atît mai lent se va produce descompunerea. Această constatare este foarte semnificativă, deoarece în urma descompunerii hidroperoxidului de cumen rezultă produse, dintre care unul este chiar acetona. Prin urmare, se recomandă să se facă descompunerea hidroperoxidului în prezența unor cantități crescînde de acetonă în cazul în care se urmărește ca descompunerea să aibă loc cu viteze mai mici decît cele realizabile în absență de acetonă.

S-a încercat și descompunerea hidroperoxidului de 90% care, după cum s-a putut constata, se produce vehement, prezentînd pericol de explozie.

În general, conversiile de hidroperoxid la fenol obținute variază între 94,48 și 98,9%.

În urma rezultatelor obținute în experiențele care au fost efectuate, s-a procedat la determinarea ordinului de reacție și a energiei de activare.

Deoarece valorile trecute în figura 1, în care este reprezentată variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timpul de descompunere, se situează pe o dreaptă, s-a considerat că reacția este de ordinul zero.

Energia de activare s-a calculat prin metoda grafică, reprezentînd logaritmii constantelor de viteză în funcție de 1/T (fig. 5).

Valorile trecute în graficul din figura 5 au permis să se calculeze energia de activare pentru care s-a obținut valoarea de 19,1 kcal/mol.

Concluzii

S-a studiat descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen „Vionit CS-3A", iar în urma rezultatelor obținute se pot trage următoarele concluzii:

— descompunerea se produce cu o viteză adecvată condițiilor de laborator, la 70°C și la o concentrație inițială a hidroperoxidului de circa 4 moli/l;

— la temperatura de 90°C adaosurile de acetonă frînează descompunerea;

— la concentrații inițiale de hidroperoxid mici, randamentele de fenol sînt mai mari și se formează cantități mai mici de produse rășinoase;

— descompunerea hidroperoxidului pe Vionit CS-3A se produce mai lent decît pe Vionit CS-2 [1, 2].

Bibliografie

1. Vodnár, I., Kulcsár, G., Toth, Ed. și Pleșa, C. În: Rev. Chim., **19**, 1968, p. 120.
2. Vodnár, I. În: Rev. Chim. **9**, 1968, p. 533.
3. Vodnár, I. Brevet al Republicii Socialiste România, nr. 49842, 1967.
4. Raley, H., Rust, F., și Vaughan, W. În: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 1 336.
5. Ojiganova, V. și Martinenko, A. În: Koks i Himia, **2**, 1962, p. 41.
6. Bauer, K. Analiz Organiceskih Soedinenij (traducere din limba germană), Izdatelstvo Inostrannoi Literaturî, Moscova, 1953, p. 208.

RECENZII

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kohlenstoff. Teil C, Lieferung 1 (Manualul lui Gmelin de chimie anorganică. Carbon. Partea C, Secția 1, ediția a 8-a, editat de GMELIN-Institut für anorganische Chemie in der Max Plank Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstrasse, 1970, 584 p., format 250×175 mm.

Unul dintre cele mai importante volume din enciclopedia lui Gmelin a apărut acum în a 8-a ediție. El se referă la carbon, elementul 14 din sistemul Gmelin. Trebuie remarcat faptul că acest prim volum care se ocupă cu compușii carbonului, din ediția a 8-a de la Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie a fost dedicat de către Institutul Gmelin unui savant în domeniul chimiei carbonului, prof. Adolf Butenandt, care deși biochimist, a manifestat totdeauna interes pentru chimia anorganică și a sprijinit enciclopedia.

Prezentul volum conține materialul prevăzut și completat pe baza literaturii apariției pînă în 1968 și, uneori, pînă în 1969, cu referire la compușii carbonului cu gaze rare, hidrogen și oxigen. Astfel, sînt descrise combinații de tipul CH_x (grupa metin, grupa metilen, grupa metil, molecule și ioni de tipul metanului, cîteva hidrocarburi simple), în special în lumina datelor moleculare, a proprietăților de legături, precum și a funcțiilor termodinamice. Mai mult de trei pătrimi din materialul cuprins în volum se referă însă la compușii carbonului cu oxigenul, natural mai puțin despre monoxidul de dicarbon și bioxidul de tricarbon, dar foarte detaliat despre monoxidul și bioxidul de carbon. De exemplu, pentru monoxidul de carbon se indică acțiunea fiziologică, posibilitățile de obținere în laborator, date termodinamice cu privire la formare, datele referitoare la molecula CO, inclusiv spectre, la fel cele referitoare la ionul CO^+, apoi proprietăți fizice (cristalografice, mecanice și termice, magnetice și electrice, optice etc.), comportare electrochimică etc. În final sînt prezentate diferite sisteme binare, ternare și polinare, cu componenți anorganici și organici.

În mod similar a fost tratat capitolul cu referire la bioxidul de carbon.

Prin bogăția informațiilor, aduse la zi, volumul lui Gmelin este un valoros material documentar.

Tabla de materie și titlurile din text sînt date și în limba engleză (la marginea textului).

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Rutheniu. Ergänzungsband. (Manualul de chimie anorganică Gmelin. Ruteniu. Volum suplimentar), ediția a 8-a, editat de GMELIN-Institut für anorganische Chemie in der Max-Plank Gesellschaft für Förderung der Wissenschaften, Verlag Chemie — G.m.b.H.-Weinheim/Bergstrasse, 586 p., format 250×175 mm, inclusiv 86 figuri).

Chimia ruteniului — elementul menționat în sistemul lui Gmelin cu nr. 63 — a înregistrat recent o dezvoltare marcantă datorită utilizărilor acestui metal drept catalizator de hidrogenare, component al unor aliaje etc. Ca atare a fost necesară completarea materialului publicat în 1938. Volumul de față cuprinde literatura apărută pînă în anul 1968 și chiar 1969.

Prima parte a cărții se ocupă cu elementul ruteniu, respectiv cu caracterizarea lui, precum și de atomul și ionii atomici. În continuare vin proprietățile fizice, comportarea electrochimică, comportarea chimică, precum și posibilitățile de identificare și determinare. Obținerea, separarea și îmbogățirea în izotopi de ruteniu formează un capitol aparte. În final sînt menționate cele mai importante utilizări ale ruteniului.

A doua parte a volumului este reținută pentru descrierea aliajelor de ruteniu cu diferite metale (Be, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, metale ale pămînturilor rare, Ti, Zr, Hf, Th, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, N, Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Ag, Au). Aceste aliaje manifestă bune proprietăți mecanice și stabilitate la coroziune. Interesante sînt cele care au proprietăți supraconductoare.

În partea a treia a cărții sînt descrise combinațiile ruteniului cu hidrogen, oxigen, azot, halogeni, sulf, seleniu, telur, bor, carbon, siliciu, fosfor, arsen, antimoniu, bismut etc. Accent s-a pus pe prezentarea compușilor ruteniului cu nitrozil, precum și a celor cu liganzi neutri sau care formează complecși interni, clase de combinații deosebit de interesante, ca, de altfel, și compușii ruteniului cu carbonili. În final sînt descriși compușii organometalici ai ruteniului.

O listă cu formulele și denumirile celor mai importanți liganzi neutri și care formează complecși interni cu indicarea nu numai a paginilor din text, dar și cu trimiterile la Beilstein, încheie volumul.

Tabla de materie este dată în limba engleză, ca și titlurile din text.

Lucrarea este deosebit de valoroasă atît prin complexitatea ei, cît și prin actualitatea problemelor prezentate.

Secretariatul IUPAC (Uniunea de chimie pură și aplicată) cu sediul la Oxford, Bank Court Chambers, 2/3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, England, oferă celor interesați următoarele publicații:

IUPAC Information Bulletin (trei numere anual)

Prețul unui abonament $ 2.5
sau £ 1

Comptes Rendus XXVth Conference

Cortina d'Ampezzo, 30 June—8 July 1969 (330 p)

Prețul unui volum $ 5
sau £ 2

E. Dutkai

Curgerea lichidului la peretele coloanelor cu umplutură

O serie de lucrări experimentale, care au studiat distribuția lichidului într-o coloană cu umplutură [1—5], au arătat că lichidul are tendința de a se colecta la peretele coloanei și că se atinge o distribuție de echilibru pe secțiunea transversală a coloanei după ce lichidul a parcurs o distanță suficient de lungă în umplutură.

Datorită colectării lichidului, la peretele coloanei are loc o micșorare a suprafeței unității de volum a umpluturii acoperită cu lichid și, în consecință, o reducere a eficacității coloanei.

Explicația care se dă în mod obișnuit pentru acumularea lichidului la peretele coloanei este fracția de goluri mai mare a umpluturii de lîngă perete decît în interior [4, 5].

K i r s c h b a u m [5] a arătat, folosind o coloană din sticlă, că, în cazul inelelor Raschig, acestea se așază mai regulat lîngă perete, ceea ce duce la o creștere a fracției de goluri.

Pentru a se micșora curgerea la perete, fenomen cunoscut și sub numele de „efectul peretelui", s-a observat că trebuie mărit raportul dintre diametrul coloanei și cel al umpluturii.

O regulă empirică bazată pe aceste observații recomandă ca acest raport să nu fie mai mic de 8—10 [3, 4] pentru toate tipurile de umplutură.

Scopul acestei lucrări este de a arăta, în primul rînd, că fracția de goluri mai mare a umpluturii de lîngă perete nu poate explica singură curgerea la perete, și în al doilea rînd, pentru a reduce curgerea la perete, la echilibru, este nevoie de rapoarte mai mari între diametrul coloanei și cel al umpluturii, rapoarte care diferă în funcție de tipul umpluturii folosite.

Pentru a putea dezvolta aceste probleme, sînt necesare unele relații obținute prin tratarea teoretică a distribuției lichidului într-o coloană cu umplutură.

Considerații teoretice

Problema a fost tratată teoretic cu ajutorul unui model difuzional [6—9]. Acesta implică premisa că mișcarea radială a unui element de lichid are loc cu aceeași probabilitate către perete sau către centrul coloanei. Prima formulare clară a acestui model se datorează lui C i h l a și S c h m i d t [7], care au utilizat următoarea ecuație de tip difuzional pentru distribuția lichidului într-un strat cilindric:

$$\frac{\partial W}{\partial z} = D\left[\frac{1}{r}\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right] \qquad (1)$$

Într-o lucrare recentă [9] s-a arătat că, în realitate, modelul difuzional este valabil numai pînă la distanța $a - \delta$ de la centru, δ fiind grosimea regiunii de la perete, deoarece în această regiune presupunerea unei probabilități egale nu mai este valabilă. Pentru comportarea lichidului la peretele coloanei s-a propus un nou model matematic, care admite că variația debitului de lichid în regiunea de la perete este determinată de diferența între două debite, unul care curge spre perete și altul care se reîntoarce de la perete în interiorul coloanei. Aceasta înseamnă:

$$-D\,2\pi\,(a-\delta)\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_{r=a-\delta} = kW_{r=a-\delta} - k'V = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}z} \qquad (2)$$

S-a soluționat ecuația (1) pentru condiția-limită (2), unde s-a înlocuit $a - \delta$ cu a, deoarece $a \gg \delta$ și pentru condiția inițială:

$$W = W_0 = \text{const. Pentru } z = 0, \text{ și } 0 \leqslant r \leqslant a \qquad (3)$$

adică a unei distribuții inițiale uniforme a lichidului pe toată secțiunea transversală a coloanei, condiție inițială cel mai frecvent întîlnită în practică.

Soluția ecuației (1) pentru condiția-limită (2) și condiția inițială (3) este [9]:

$$W = \frac{Wo}{1+\alpha}\left\{1 + 2(1+\alpha)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{q_n}{\left(\alpha\beta\, q_n^2 - \frac{2}{\alpha}\right)^2 + q_n^2 + \frac{4}{\alpha}} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{J_0(q_n\, r/a)}{J_1(q_n)} \cdot \exp.\left[-q_n^2\,\frac{D\cdot Z}{a^2}\right]\right\} \qquad (4)$$

și:

$$V = \frac{k}{k'}\frac{Wo}{1+\alpha}\left\{1 - 4\left(1+\frac{1}{\alpha}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{\left(\alpha\beta q_n^2 - \frac{2}{\alpha}\right)^2 + q_n^2 + \frac{4}{\alpha}} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \exp \cdot \left[-q_n^2\,\frac{DZ}{a^2}\right]\right\} \qquad (5)$$

unde:

$$\alpha = \frac{k}{\pi a^2 k'}\,;\, \beta = \frac{\pi D}{k} \qquad (6)$$

și: q_n sînt rădăcinile ecuației:

$$2\,J_1(q_n)\left[\beta\, q_n - \frac{1}{\alpha q_n}\right] - J_0(q_n) = 0 \qquad (7)$$

Pentru valori mari ale lui Z ($Z \to \infty$), se atinge echilibrul și ecuațiile (4) și (5) trec în:

$$W_\infty = \frac{Wo}{1+\alpha} \tag{8}$$

$$V_\infty = \frac{k}{k'} \cdot \frac{Wo}{1+\alpha} \tag{9a}$$

respectiv:

$$\frac{V}{\pi a^2 W_o} \equiv Vp = \frac{\alpha}{1+\alpha} \tag{9b}$$

Cele trei constante D, k și k', care apar în aceste ecuații, au fost determinate experimental într-o lucrare anterioară. S-au măsurat, de asemenea, profilurile de curgere ale lichidului prin umplutură și s-au comparat cu cele calculate. S-a obținut o concordanță foarte bună [9].

Curgerea la perete la echilibru

Se presupune că în coloana cu raza a există o suprafață cilindrică concentrică cu raza $(a - \delta)$, care separă stratul de umplutură în două regiuni. În interiorul acestei suprafețe cilindrice $(a - \delta)$ stratul nu este influențat de perete. Se notează fracția de goluri în acest strat cu ε_∞, ca fiind identică cu aceea a unui strat de umplutură nelimitat radial. În stratul exterior suprafeței cilindrice, $(a - \delta)$, fracția de goluri ε_0 este mai mare din cauza vecinătății peretelui coloanei. Se determină experimental fracția de goluri ε pentru toată secțiunea transversală a coloanei. ε se poate atunci exprima cu ajutorul celor două racții de goluri arătate:

$$\varepsilon = \{\pi (a-\delta)^2 \varepsilon_\infty + [\pi a^2 - \pi (a-\delta)^2 \varepsilon_0/\pi a^2]\} \tag{10}$$

din ecuația (10) se obține pentru raportul $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty$:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{\left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_\infty} - \frac{(a-\delta)^2}{a^2}\right]}{\left[1 - \frac{(a-\delta)^2}{a^2}\right]} \tag{11}$$

Dacă se admite că creșterea debitului de lichid în regiunea exterioară se datorește fracției de goluri mai mari, respectiv secțiunii libere de trecere mai mari și că debitul în această zonă este proporțional cu secțiunea liberă, se poate scrie în condiții de echilibru:

$$\varepsilon_0[\pi a^2 - \pi(a-\delta)^2] W_\infty = \varepsilon_\infty \{[\pi a^2 - \pi(a-\delta)^2] W_\infty + V_\infty\} \tag{12}$$

de unde rezultă, ținînd cont și de ecuațiile (8) și (9 b):

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{\left[1 - \frac{(a-\delta)^2}{a^2}\right]\left[\frac{1}{1+\alpha}\right] + \left[\frac{\alpha}{1+\alpha}\right]}{\left[1 - \frac{(a-\delta)^2}{a^2}\right]\left[\frac{1}{1+\alpha}\right]} \tag{13}$$

Eliminînd pe ε_0 și $(a-\delta)$ din ecuațiile (13) și (11) se obține pentru α:

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty} \tag{14}$$

S-au determinat experimental ε, fracția de goluri într-o coloană cu diametrul de 150 mm, și ε_∞ fracția de goluri într-o coloană cu diametrul de 450 mm pentru diferite tipuri de umpluturi. Cu aceste valori s-a calculat α, cu ajutorul ecuației (14), și în continuare fracția din debitul total care curge la perete la echilibru V_p cu ecuația (9 b). Rezultatele sînt trecute în tabela 1. Tot aici sînt trecute și valorile debitelor de lichid ce curg la perete la echilibru V_p, determinate experimental pentru aceleași tipuri de umplutură [9].

Se poate ușor observa că curgerea la perete cauzată de fracția de goluri mai mare a umpluturii de lîngă perete reprezintă numai circa 5—10% din debitul real determinat experimental.

Șeile Intalox și Berl de 25 mm ar trebui să prezinte după fracția de goluri un debit mai mare la perete decît inelele Raschig de aceeași dimensiune. În realitate V_p este mai mic. Motivul îl constituie probabil forma geometrică deosebită a acestor umpluturi, care determină o returnare mai accentuată a lichidului de la perete înspre interior decît inelele Raschig.

Deși fracția de goluri determinată experimental este probabil puțin mai mare decît cea corespunzătoare unui strat infinit (radial), este evident că fracția de goluri a stratului de lîngă perete nu poate explica singură, existența curgerii la perete. Cauzele acestui fenomen sînt probabil mult mai complexe. Un rol îl au și diferențele între curbura peretelui și a umpluturii ca și forțele capilare și de udare [10]. Acestea pot explica de ce există o curgere spre perete chiar la valori mari ale raportului dintre diametrul coloanei și cel al umpluturii, cînd diferența între fracțiile de goluri este neglijabilă.

Tabela 1

VALORI EXPERIMENTALE ȘI CALCULATE PENTRU DIFERITE MĂRIMI

Tipul umpluturii		ε	ε_∞	α	Vp calculat	Vp experimental
Inele Raschig ∅	10 mm	0,660	0,650	0,0154	0,0152	0,380
Inele Raschig ∅	15 mm	0,685	0,665	0,0301	0,0292	0,445
Inele Raschig ∅	20 mm	0,700	0,675	0,0371	0,0357	0,450
Inele Raschig ∅	25 mm	0,735	0,695	0,0575	0,0545	0,510
Sei Intalox	15 mm	0,635	0,615	0,0325	0,0315	0,410
Sei Intalox	25 mm	0,715	0,675	0,0592	0,0560	0,465
Sei Berl	25 mm	0,655	0,615	0,0650	0,0610	0,485
Inele Pall ∅	35 mm	0,950	0,925	0,0270	0,0263	0,400

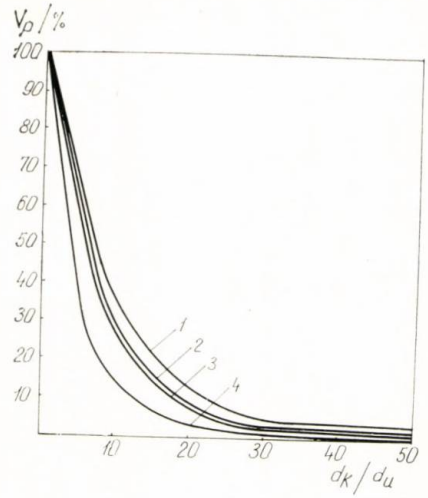


Fig. 1. Curgerea la perete la echilibru în funcție de raportul dintre diametrul coloanei și diametrul umpluturii:
1 — inele Raschig cu ∅ 25 mm; *2* — șei Berl 25 mm; *3* — șei Intalox 25 mm; *4* — inele Pall cu ∅ = 35 mm.

Pentru a avea o orientare asupra mărimii raportului dintre diametrul coloanei d_k și cel al umpluturii d_u, în cazul unei curgeri la perete neglijabile, în figura 1 s-a reprezentat variația debitului de la perete în condiții de echilibru V_p în funcție de raportul d_k/d_u pentru diferite tipuri de umpluturi.

Curbele s-au trasat cu ajutorul ecuației (9 b). Pentru coeficienții k și k' s-au luat valorile date în tabela 2 [9]. Raza coloanei a, din expresia pentru α, [ecuația (6)] s-a înlocuit cu raportul $(d_k/d_u\ du/2)$.

Tabela 2

VALORILE COEFICIENȚILOR k ȘI k'

Tipul umpluturii		k, cm	k' cm^{-1}
Inele Raschig ∅	25 mm	8,04	0,0360
Șei Berl	25 mm	5,36	0,0295
Șei Intalox	25 mm	5,26	0,0321
Inele Pall ∅	35 mm	5,24	0,0394

Din figura 1 rezultă că, pentru a avea un debit de lichid la peretele coloanei la echilibru de 5% din debitul total de alimentare, este necesar un raport d_k/d_u de 30 pentru inelele Raschig, de aproximativ 22 pentru șeile Intalox și Berl și de 15 pentru inelele Pall. Aceste valori sînt în concordanță cu cele stabilite experimental de către Eckert [11], care a studiat eficacitatea diferitelor umpluturi în coloane cu diverse mărimi ale diametrului.

Concluzii

La alegerea tipului de umplutură folosit pentru realizarea unui anumit proces de transfer de masă se va ține seama, pe lîngă alți factori, și de măsura în care acea umplutură permite acumularea lichidului la peretele coloanei. În acest sens, cele mai bune performanțe le realizează inelele Pall, urmate de șeile Intalox și Berl, care au caracteristici apropiate și, în final, inelele Raschig, care prezintă cele mai mari debite de lichid la perete. În ceea ce privește raportul dintre diametrul coloanei și cel al umpluturii, pentru a avea o eficacitate maximă a coloanei, nu se recomandă valoarea de 8—10 folosită pînă în prezent, ci valori mai mari, în funcție de tipul umpluturii folosite.

Problema se pune sub forma stabilirii unui raport optim, determinat, pe de o parte, de pierderea de presiune din coloană, care crește o dată cu micșorarea diametrului umpluturii, atrăgînd după sine o micșorare a capacității coloanei, și, pe de altă parte, de micșorarea vitezei vaporilor, a debitului de udare și, în consecință, de scăderea transferului de masă, care are loc la o creștere a diametrului coloanei, menținînd constantă capacitatea acestuia.

Notații

a — raza coloanei;
d_k — diametrul coloanei;
d_u — diametrul umpluturii;
D — coeficientul de distribuție radială;
J_0, J_1 — funcții Bessel de spetă întîi;
k — coeficientul de curgere către perete;
k' — coeficientul de returnare de la perete;
q_n — valorile proprii date de ecuația (7);
r — variabila radială în coordonate cilindrice;
V — debitul de lichid de la perete;
V_∞ — valoarea lui V pentru $Z \to \infty$;
$V_p = \dfrac{V_\infty}{\pi a^2 W_0}$ — debitul de lichid la perete la echilibru, raportat la debitul total;
W — debitul pe unitatea de suprafață; este o funcție de r și Z;
W_0 — valoarea lui W pentru $Z = 0$;
W_∞ — valoarea lui W pentru $Z \to \infty$;
Z — distanța pînă la vîrful stratului de umplutură;
α, β — mărimile definite de ecuațiile (6);
δ — grosimea regiunii de la perete;
ε — fracția de goluri a umpluturii din coloană;
ε_0 — fracția de goluri a umpluturii de lîngă peretele coloanei;
ε_∞ — fracția de goluri a umpluturii pentru un strat nelimitat radial.

Bibliografie

1. Kirschbaum, E. În: Z. Verein deutscher Ing. **75**, 1931, p. 1 212.
2. Weimann, M. În: Chem. Fabr. **6**, 1933, p. 411.
3. Baker, T., Chilton, T. H. și Verman, V. C. În: Trans Am. Inst. Chem. Eng., **31**, 1935, p. 296.
4. Kirschbaum, E. Destillier und Rektifiziertechnik, Springer, 1960.
5. Kirschbaum, E. În: Chemie-Ing. -Techn. **28**, 1956, p. 639.
6. Tourr, R. S. și Lerman, T. În: Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **35**, 1939, p. 719.
7. Cihla, Z. și Schmidt, O. În: Coll. Czech. Chem. Commun, **22**, 1957, p. 896.
8. Porter, K. E. și Jones, M. C. În: Trans. Inst. Chem. Eng, **41**, 1963, p. 240.
9. Dutkai, E. și Ruckenstein, E. În: Chem. Eng. Sci. **23**, 1968, p. 1 365.
10. Sheridan, M. B. și Donald, M. B. În: Ind. Chemist, **35**, 1959, p. 439, 487.
11. Eckert, I. S. În: Chem. Eng. Progr., **57**, 1961, p. 54.

◇ ◇ ◇

RECENZII

ANGELESCU E., CORNEA F. **Probleme teoretice de chimie organică,** Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969, 629 p., 63 tab, format 235×165

Pornind de la un curs universitar s-a editat această lucrare care, prin felul cum abordează problemele chimiei organice, a devenit interesantă pentru specialiştii din diferite domenii. Alături de chimişti organicieni, biologi, fizicieni şi analiştii vor găsi în această carte un material util care pe lîngă fundamentarea teoretică a problemelor de studiu serveşte şi pentru elucidarea unor aspecte practice. Dacă temele abordate pot avea şi un rol aplicativ în cercetări legate de sinteze organice, ele contribuie în mare măsură şi la elucidarea unor probleme mult dezbătute în presa de specialitate din ţară şi străinătate: structura moleculelor organice. Nu mulţi ani ne despart de încercările de a renunţa la mezomerie şi rezonanţă în concepţiile asupra structurii moleculelor organice.

Pe baza lucrărilor recente şi de autoritate autorii s-au ocupat în mod special de aceste probleme, prezentînd noul concept de rezonanţă cuanto-mecanică, care explică bine corelaţiile dintre structura şi proprietăţile moleculelor organice. Un amplu material ilustrat prin numeroase date obţinute de diverşi cercetători este consacrat studiului influenţelor reciproce inter şi intramoleculare, pornind de la distribuţia densităţii electronice în moleculă, în starea fundamentală. Distribuţia densităţii electronice sub influenţa diverşilor factori completează imaginea asupra structurii şi legăturii existente între structură şi reacţionabilitatea combinaţiilor. Aceste elemente ne dau o privire de ansamblu completă asupra problemelor abordate.

Lucrarea se distinge prin sistematizare şi claritatea expunerii, condiţii esenţiale care contribuie la asimilarea uşoară a noţiunilor expuse. În toate cazurile s-a pornit de la simplu la complex, căutînd a aborda toate domeniile legate de aspectele teoretice abordate. Aşa se explică de ce autorii se ocupă mai întîi de structura atomilor şi formarea moleculelor, de legături covalente şi de polaritatea acestora. Tot în acest sens trebuie privită partea din carte consacrată stereochimiei care are ca obiectiv stabilirea relaţiilor existente între configuraţia spaţială şi reacţionabilitatea moleculelor, respectiv a unor mecanisme de reacţie.

Numai după cunoaşterea tuturor factorilor care determină reacţionabilitatea moleculelor organice se analizează mecanismele de reacţie, fiindcă studiază reacţiile de eliminare şi cele de adiţie, precum şi transpoziţiile. Prin aceasta cartea are meritul de a aduce o contribuţie valoroasă pentru aprofundarea problemelor teoretice actuale ale chimiei organice.

RUSSEL PATERSON: **Introduction to Ion Exchange.** Gunter Heyden Publisher, London, 1970, 109 p., format 175×250 mm.

Folosirea crescîndă a răşinilor sintetice ca schimbători de ioni, iniţiată de Adam şi Holmes în 1935, a pus bazele înfiinţării unei noi industrii preparative bazată pe operaţii deosebit de dezvoltate după cel de-al doilea război mondial.

Valoarea industrială a schimbătorilor de ioni creşte an de an şi noi perfecţionări continuă să se dezvolte o dată cu literatura de specialitate.

Lucrarea „Introducere în schimbul ionic" cuprinde o foarte clară informare din toate aspectele procesului de schimb ionic, cu descrierea mai întîi a diferitelor tipuri de materiale folosite astăzi în mod curent ca schimbători de ioni.

Cartea conţine teoriile de bază ale schimbului ionic bazate pe cele mai noi concepţii ştiinţifice, dovedind o fundamentare adecvată ce s-a dat fiecărui capitol.

Materialul este repartizat în şapte capitole într-o succesiune logică, cu expunere clară, fără să se mai facă apel la amănunte cunoscute, ceea ce explică numărul de numai 109 pagini ale cărţii.

După introducerea din cap. 1, autorul se ocupă de materialele care formează schimbători de ioni: alumino-silicaţii, apoi răşnile sintetice organice şi, în final, o deosebită atenţie pentru membranele schimbătoare de ioni.

Oxizi hidrataţi precipitaţi de ioni tri- şi tetravalenţi, ca: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; $MnO_2 \cdot nH_2O$; $SnO_2 \cdot nH_2O$; $ZrO_2 \cdot nH_2O$; $SiO_2 \cdot nH_2O$ nu sînt cristalini şi nici nu se respectă formule stoichiometrice, n reprezentînd apa de interstiţie sau grupa hidroxid legată de atomul metalic.

Pentru a prepara oxidul hidratat capabil pentru schimb se adaugă amoniac cînd rezultă un precipitat gelatinos. Uscat, acesta are calităţi de schimb ionic. Printre aceşti noi schimbători anorganici se remarcă fosfatul de zirconiu ZrP, ca şi ferocianidele.

În cap. 3 se prezintă studiul echilibrului chimic: echilibrul cu dizolvantul (apa), potenţialul de membrană Donnan şi schimbul preferat pentru ioni cu valenţă mai mare (de exemplu, $Ca^{2+} > Na^{+}$).

Se face aprecierea că schimbătorii cu grupe funcţionale prezintă selectivitate netă; pentru polistiren-sulfonic selectivitatea este:

$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ag^{+} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$$

şi pentru un schimbător puternic bazic:

$$\text{Citrat}^{2-} > SO_4^{2-} > \text{oxalat}^{2-} > J^{-} > NO_3^{-} > CrO_4^{2-} > Br^{-} > SCN^{-} > Cl^{-} > \text{formiat} > \text{acetat}^{-} > F^{-}$$

La variaţiile *p*H-ului şi concentraţiei soluţiei, ordinea se schimbă.

Cinetica schimbului ionic este prezentată în cap. 4. Procesul de schimb ionic este considerat diferit în unele privinţe faţă de o simplă reacţie chimică; difuziunea şi separarea ionilor în interiorul matricei răşinilor ionice depinde şi de volumul ionilor, care pot difuza uşor în interiorul granulelor.

Schimbul izotopic (folosind legea lui Fick), difuzia particulelor, difuzia în film, schimbul ionic (folosind ecuaţia lui Nernst-Planck), sorbţia şi desorbţia, ca şi interpretarea capacităţii de schimb sînt tratate cu multă competenţă la un nivel ştiinţific adecvat.

La acelaşi nivel este redactat capitolul referitor la membrane schimbătoare de ioni (cap. 5). Structura şi funcţiile lor constituie una dintre cele mai mari preocupări actuale în ştiinţă, cu aplicaţii în desalinarea apelor sărate şi în tehnologia combustibililor. Proprietăţile electrice ale membranelor ca şi transportul curentului electric, numărul de transport, conductivitate, electro-osmoza şi presiunea ei, în dublu strat electric sînt pe scurt, dar ştiinţific tratate.

După toate aceste incursiuni teoretice fundamentale, autorul descrie în cap. 6 coloana tehnică, cromatografia şi modul de dedurizare a unei ape dure.

În cap. 7 se tratează despre schimbătorii anorganici şi utilizările moderne ale acestora, iar ca încheiere se prezintă o verificare matematică a principiilor expuse.

Cartea „Introducere în schimbătorii de ioni" se adresează mai întîi studenţilor din anii superiori care studiază chimia analitică, chimia fizică, chimia medicală, chimiştilor ce urmează cursuri postuniversitare, chimiştilor din producţie, cercetătorilor ştiinţifici etc.

R. Domneşteanu şi S. Raşeev

Reactor diferenţial pentru studiul cineticii reacţiilor catalitice eterogene la presiuni ridicate

II. Studiul statistic al dispersiei duratelor de staţionare

În cadrul studiului dispersiei dintr-un reactor se poate evalua gradul de dispersie, respectiv amestecare, prin analizarea funcţiilor de distribuţie a timpilor de reţinere sau din analiza varianţelor acestor funcţii şi a criteriului de dispersie care se obţin din acestea prin calcul.

În prima parte [1] a fost studiată comportarea unui reactor diferenţial destinat cercetării cineticii reacţiilor catalitice heterogene, urmărind să se stabilească în ce măsură comportarea acestui tip de reactor se apropie de comportarea unui reactor ideal continuu cu amestecare perfectă. Această comportare a fost evaluată prin analizarea aspectului funcţiilor de distribuţie.

Pentru a putea delimita mai precis domeniul optim de lucru al reactorului, în acest studiu s-a urmărit stabilirea influenţei condiţiilor de lucru — debit de alimentare şi frecvenţă de agitare— asupra varianţelor funcţiilor de distribuţie şi asupra criteriului de dispersie, utilizînd în acest scop metodele statistice.

Dispersia (varianţa) unei distribuţii $C(t)$, concentraţie de trasor la ieşire din reactor în funcţie de timp, este definită ca momentul de ordinul al doilea în raport cu media (timpul mediu) şi se exprimă prin relaţiile:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 C(t)\,\mathrm{d}t}{\int_0^\infty C(t)\,\mathrm{d}t} \cong \frac{\sum_{i=1}^{n} t_i^2 C(t_i)}{\bar{t}^2 \sum_{i=1}^{n} C(t_i)} - 1 \qquad (1)$$

în care $\bar{t}$ reprezintă timpul mediu de parcurgere a reactorului.

Valoarea dispersiei este cu atît mai mare, cu cît gradul de amestecare din reactor este mai mare, astfel că pentru un reactor ideal cu amestecare perfectă valoarea varianţei este 1, iar pentru un reactor cu regim de curgere cu deplasare totală varianţa are valoarea zero.

După cum s-a arătat în prima parte a articolului [1] gradul de dispersie şi, deci, măsura în care reactorul se comportă ca un reactor continuu cu amestecare perfectă, poate fi estimată din forma curbelor $E(\theta)$. Prezintă deci interes de a se compara cele două metode de apreciere a gradului de dispersie din reactor. În acest scop în figura 1 sînt reprezentate curbele $E(\theta)$ pentru diferite grade de dispersie prezentate în literatură [2], fiind notate pe curbe şi valorile corespunzătoare ale criteriului de dispersie. În acelaşi grafic sînt reprezentate cu linie punctată şi două din curbele obţinute experimental în lucrarea noastră, pentru care au fost calculate valorile σ^2, obţinîndu-se 0,45 şi 0,66.

Ţinînd seama de aspectul curbelor, se poate afirma că la o valoare a varianţei superioară valorii de 0,45 comportarea reactorului se apropie destul de mult de comportarea unui reactor ideal continuu cu amestecare perfectă.

Din varianţă se poate calcula inversul criteriului lui Peclet pentru transferul de masă axial, adică grupul adimensional D/uL, în care intervine coeficientul de dispersie longitudinală D, viteza liniară de curgere u şi lungimea reactorului L, utilizînd relaţiile date de O. Levenspiel şi W. K. Smith [3] şi Van der Laan [4] pentru diferite tipuri de reactoare. Pentru un recipient „închis", în care dispersia la punctele de intrare şi ieşire este zero, care corespunde, deci, reactorului studiat de autori, relaţia de corelare este:

$$\sigma^2 = 2D/uL - 2(D/uL)^2\,(1 - \exp(-uL/D)) \qquad (2)$$

Folosind valorile experimentale s-au calculat şi trecut în tabela 1 valorile dispersiei σ^2 şi ale criteriului de dispersie $B = D/uL$, în funcţie de cei doi factori: F — debitul de alimentare şi R — frecvenţa de agitare. Valorile dispersiei au fost calculate pornind de la curbele experimentale $C(t)$, cu ajutorul relaţiei (1), iar valorile criteriului de dispersie, introducînd valorile dispersiilor în relaţia (2), care a fost rezolvată prin încercări cu un pas de 0,0001. Toate aceste calcule au fost efectuate cu ajutorul unui calculator IBM 360,

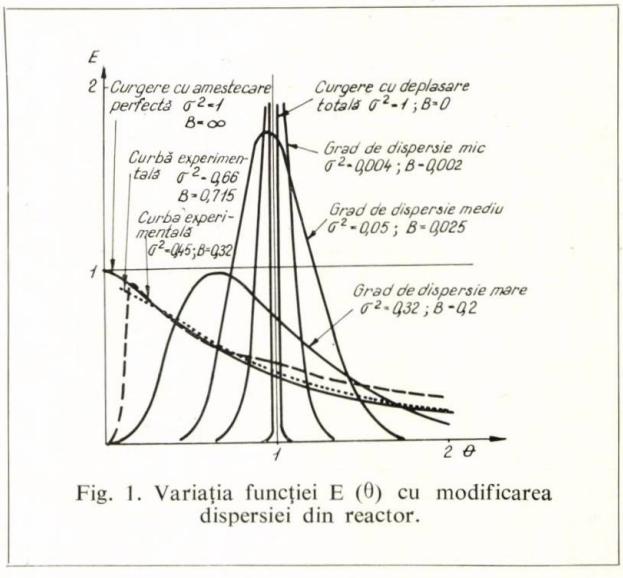


Fig. 1. Variaţia funcţiei E (θ) cu modificarea dispersiei din reactor.

Tabela 1

			R, treceri/min							
			0	18	23	32	49	104	128	160
σ^2	F ml./min	7,8	0,331	0,573	x	0,468	y	0,548	z	0,446
		19,3	0,265	0,286	0,548	0,546	0,534	0,578	0,568	0,557
		35,7	0,259	0,622	0,508	v	w	0,529	0,690	0,660
		97,0	0,255	0,721	0,856	0,815	0,814	0,780	0,734	0,678
$B = \frac{D}{uL}$	F ml./min	7,8	0,209	0,510	B_x	0,349	B_y	0,466	B_z	0,322
		19,3	0,157	0,173	0,466	0,462	0,443	0,519	0,502	0,481
		35,7	0,153	0,615	0,403	B_v	B_w	0,434	0,811	0,715
		97,0	0,150	0,934	2,059	1,547	1,535	1,258	0,994	0,771

Tabela 2

	F				Sumă
R	0,331	0,265	0,259	0,255	1,110
	0,573	0,286	0,622	0,721	2,202
	x	0,548	0,508	0,856	$1,912 + x$
	0,468	0,546	v	0,815	$1,829 + v$
	y	0,534	w	0,814	$1,348 + y + w$
	0,548	0,578	0,529	0,780	2,435
	z	0,568	0,690	0,734	$1,992 + z$
	0,446	0,557	0,660	0,678	2,341
Sumă	$2,366 + x + y + z$	3,882	$3,268 + v + w$	5,653	$15,169 + x + y + z + v + w$

după un program de calcul redat într-o lucrare anterioară [5].

Estimarea valorilor care lipsesc

În tabela 1, lipsesc cinci valori (notate cu x, y, z, v și w), deoarece în timpul efectuării experimentelor au intervenit unele perturbații în funcționarea detectorului de trasor.

Pentru a crea un experiment factorial complet, care să poată fi prelucrat mai ușor pentru obținerea ecuației de regresie, trebuie evaluate aceste valori cu o eroare care să se încadreze în eroarea întregului experiment factorial. Pentru aceasta, din suma pătratelor: totală (SP_T), a factorului F (SP_F) și a factorului R (SP_R) se calculează suma pătratelor erorilor (SP_E) [6], folosind relația:

$$SP_E = SP_T - (SP_F + SP_R). \qquad (3)$$

În tabela 2, sînt date valorile experimentului împreună cu sumele efectuate pe coloane și pe rînduri, valori care intervin în calculul sumelor pătratelor. Pentru cazul experiențelor din tabela 2, mărimile SP_T, SP_F și SP_R sînt date de relațiile:

$$\left.\begin{aligned} SP_T &= (0{,}331^2 + 0{,}265^2 + \ldots + 0{,}678^2) - CM \\ SP_R &= (1{,}110^2 + 2{,}202^2 + \ldots + 2{,}341^2)/4 - CM \\ SP_F &= [(2{,}366 + x + y + z)^2 + 3{,}882^2 + \ldots + 5{,}653^2]/8 - CM \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

în care $CM = (15{,}169 + x + y + z + v + w)^2/32$. Introducînd aceste valori în ecuația (3) și efectuînd o rearanjare a termenilor, se obține o expresie care conține cele cinci necunoscute:

$$SP_E = [21\,(x^2 + y^2 + z^2 + v^2 + w^2) - 6\,(xy + xz + yz + vw) + 2\,(xv + xw + yv + zv + zw) - 14yw - 19{,}182x - 10{,}158y - 20{,}462z - 25{,}070\,v - 17{,}374w + 32{,}702]/32.$$

Pentru a afla valorile care se încadrează cel mai bine în experimentul factorial trebuie găsite valorile celor cinci necunoscute pentru care suma pătratelor erorilor capătă o valoare minimă. Pentru aceasta se derivează expresia în funcție de fiecare din cele cinci necunoscute; egalînd cu zero aceste derivate se obține un sistem de cinci ecuații cu cinci necunoscute, a cărui matrice extinsă este următoarea:

$$\begin{pmatrix} 21 & -3 & -3 & 1 & 1 & 9{,}591 \\ -3 & 21 & -3 & 1 & -7 & 5{,}079 \\ -3 & -3 & 21 & 1 & 1 & 10{,}231 \\ 1 & 1 & 1 & 21 & -3 & 12{,}535 \\ 1 & -7 & 1 & -3 & 21 & 8{,}670 \end{pmatrix}$$

Din rezolvarea sistemului rezultă cele mai probabile valori ale dispersiei pentru cele cinci experimente care lipsesc: $x = 0{,}562$; $y = 0{,}556$; $z = 0{,}593$; $v = 0{,}605$ și $w = 0{,}619$ (cărora le corespund valorile $B_x = 0{,}600$; $B_y = 0{,}595$; $B_z = 0{,}614$; $B_v = 0{,}619$ și $B_w = 0{,}623$).

Analiza variantei

Estimarea valorilor care lipsesc permite calculul valorilor sumelor pătratelor totală (SP_T) și factoriale (SP_R și SP_F) prin introducerea valorilor estimate în relațiile (4). Din acestea se calculează, cu ajutorul relației (3), suma pătratelor erorilor (SP_E). Din valorile obținute s-au calculat pătratele medii prin împărțirea la numărul de grade de libertate, adică la numărul de niveluri ale factorului în experimentul factorial minus unu. În tabela 3 se dau valorile obținute.

Tabela 3

Sursa de variație	Suma pătratelor	Grade de libertate	Pătratele medii	Rapoartele variantelor
Agitare, R	0,404	7	0,0577	30,4
Debit, F	0,236	3	0,0787	41,4
Eroare, E	0,157	21	0,0019	
Totală, T	0,797	31		

Pătratele medii care au sensul fizic al unor varianțe au fost supuse unui test statistic „F" [6], prin estimarea semnificației raportului dintre pătratul mediu al fiecăruia dintre factori și pătratul mediu al erorilor (valorile acestor rapoarte au fost trecute în ultima coloană a tabelei 3). Comparînd valorile obținute cu cele din tabelele testului „F" [6], pentru numărul total de grade de libertate (numărul total de experiențe minus numărul celor estimate minus unu, adică 32—5—1=26), rezultă că atît factorul R, cît și factorul F au o influență reală asupra regimului de amestecare din reactor și, deci, are sens determinarea unei funcții de răspuns care să stabilească efectul acestor factori asupra răspunsului.

Din analiza varianței a rezultat o valoare pentru varianța datorată erorilor experimentale $s^2 = 0{,}0019$; din aceasta se obține o abatere-standard $s = 0{,}044$. Procentual față de o valoare oarecare, de exemplu față de media generală a întregului experiment, se obține o eroare relativă de 7,6%. Această valoare destul de mare se datorește pulsațiilor imprimate de sistemul de agitare care îngreuiază obținerea curbelor de răspuns.

Obținerea funcției de răspuns

Întrucît nivelurile factorilor nu au putut fi alese într-o dispoziție ortogonală [7], prelucrarea rezultatelor pentru obținerea unei funcții de răspuns devine extrem de dificilă. De aceea s-a recurs la o schimbare de variabile, înlocuind factorii R și F cu x_1 și x_2, nivelurile noilor variabile fiind situate ortogonal. Valorile corespunzătoare sînt date în tabela 4.

Tabela 4

R	0	18	23	49	104	128	160
x_1	—3	—2	—1	0	1	2	3
F	7,8		19,3		35,7	97,0	
x_2	—2		—1		1	2	

Trecerea de la un sistem de variabile la altul se face prin intermediul a două ecuații polinomiale ai căror coeficienți se calculează din două sisteme de ecuații, care rezultă din condiția de corespondență a nivelurilor și, care, prin simetria lor, determină o rezolvare foarte rapidă. Ecuațiile de schimbare de variabilă sînt:

$$R = 49 + 46{,}92x_1 + 18{,}48x_1^2 - 6{,}94x_1^3 - 4{,}27x_1^4 + 0{,}52x_1^5 + 0{,}29x_1^6; ZF = 19{,}3 + 3{,}5x_2 + 8{,}3x_2^2 + 4{,}7x_2^3.$$

În funcție de noile variabile x_1 și x_2 se determină funcția de răspuns $\sigma^2 = y = f(x_1, x_2)$; alegînd o funcție de regresie de gradul al doilea de forma:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

și aplicînd proprietățile experimentului factorial ortogonal [7] se obțin valorile coeficienților:

$$b_0 = 0{,}5768 \pm 0{,}0186$$
$$b_1 = 0{,}0395 \pm 0{,}0041$$
$$b_2 = 0{,}0430 \pm 0{,}0052$$
$$b_{12} = 0{,}0057 \pm 0{,}0026$$
$$b_{11} = -0{,}0255 \pm 0{,}0024$$
$$b_{22} = 0{,}0291 \pm 0{,}0055$$

care introduse în ecuația de regresie dau funcția de răspuns:

$$y = 0{,}5768 + 0{,}0395x_1 + 0{,}0430x_2 + 0{,}0057x_1x_2 - 0{,}0255x_1^2 + 0{,}0291x_2^2 = \sigma^2.$$

Reprezentarea grafică a funcției de răspuns

Pentru a reprezenta grafic funcția de răspuns obținută, trebuie să se calculeze mai întîi poziția S a centrului sistemului de contururi, precum și valoarea y_S a răspunsului în acest punct. Pentru aceasta se derivează funcția în raport cu x_1 și apoi în raport cu x_2 și se egalează cele două expresii cu zero. Se obține un sistem de două ecuații cu două necunoscute:

$$\begin{cases} 0{,}0395 + 0{,}0057x_2 - 2 \cdot 0{,}0255x_1 = 0 \\ 0{,}0430 + 0{,}0057x_1 + 2 \cdot 0{,}0291x_2 = 0 \end{cases}$$

din care se obțin coordonatele centrului $S(0{,}7580; -0{,}8059)$. Introducînd aceste valori în ecuația inițială se obține valoarea răspunsului în centrul sistemului de contururi $y_S = 0{,}5729$.

Ecuația contururilor față de axele lor principale (X_1, X_2) va fi de forma:

$$y - y_S = B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2$$

în care coeficienții B_{11} și B_{22} se calculează din determinantul:

$$\begin{vmatrix} b_{11}' - B & 0{,}5 \cdot b_{12} \\ 0{,}5 \cdot b_{12} & b_{22} - B \end{vmatrix} = 0$$

care dă o ecuație de gradul al doilea cu două rădăcini $B_{11} = -0{,}0256$ și $B_{22} = 0{,}0292$. După semnul coeficienților se poate trage concluzia că sistemul de contururi este alcătuit din hiperbole.

Calculul direcției axelor se face pornind de la ecuațiile translației și rotației de axe pentru trecerea de la coordonatele x_1, x_2 la coordonatele X_1, X_2:

$$X_1 = m_{11}(x_1 - x_{1S}) + m_{12}(x_2 - x_{2S}).$$

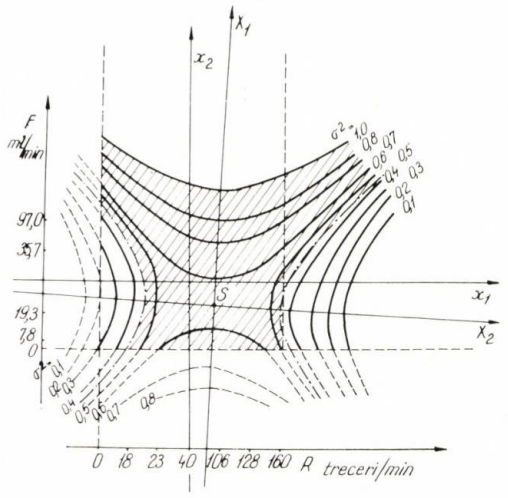


Fig. 2. Reprezentarea grafică a funcției de răspuns.

Rezultă coeficienții unghiulari: $m_{11} = 0{,}9986$ și $m_{12} = -0{,}0521$.

În figura 2 este dată reprezentarea grafică a funcției de răspuns $y = \sigma^2 = f(x_1, x_2)$, reprezentare în care au fost alăturate axelor x_1 și x_2 — valorile corespunzătoare ale frecvenței de agitare și ale debitului. Pe baza graficului se pot alege condițiile pentru obținerea unui grad de amestecare dorit. Din figura 1 s-a văzut că pentru o valoare a dispersiei mai mare de 0,45 comportarea reactorului este foarte apropiată de cea a reactorului ideal cu amestecare perfectă. În figura 2 a fost delimitat, prin haşurare, domeniul în care dispersia depăşeşte această valoare. Se constată că domeniul haşurat ocupă aproape întreaga zonă de experimentare, ceea ce arată că acest tip de reactor asigură o bună dispersie.

Din reprezentarea grafică se mai constată o scădere a valorilor dispersiei pentru un același debit, la valori mari ale frecvenței de agitare. Aceasta poate fi explicată printr-o pondere mai mare a efectului de comprimare a fazei gazoase din interiorul reactorului.

Valorile supraunitare ale dispersiei care apar la valori mari ale debitului ar putea fi explicate prin apariția unor zone de curgere cu ocolire prin reactor.

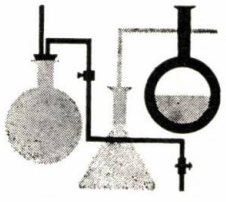
Concluzii

Utilizarea metodelor statistice de calcul a permis estimarea unor valori pierdute în timpul experimentării. Completînd acest experiment factorial, s-a efectuat analiza variației. Efectuîndu-se un test de omogenitate „F", s-a constatat că atît debitul, cît și frecvența de agitare au o influență reală asupra dispersiei din reactor.

Avînd în vedere această concluzie, s-a determinat o funcție de răspuns, a cărei reprezentare grafică permite alegerea mai precisă a domeniului de experimentare, adică fixarea concretă a frecvenței de agitare necesară la diferite debite de alimentare, pentru a se asigura o comportare a reactorului cît mai apropiată de aceea a unui reactor ideal continuu cu amestecare perfectă.

Bibliografie

1. Domnești eanu, R. și Rașeev, S. În: Rev. Chim. 21, nr. 8, 1870, p. 482.
2. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică București, 1967.
3. Levenspiel, O. și Smith, W. K. În: Chem. Eng. Sci., **6**, 1957, p. 227.
4. Van der Laan, E. Th. În: Chem. Eng. Sci., **7**, 1958, p. 187.
5. Rașeev, S., Buricatu, I. și Domnești eanu, R. În: Rev, Chim., 21, nr. 6, 1970, p. 361.
6. Davies, O. L. Statistical Methods in Research and Production, Oliver and Boyd, London, 1957.
7. Davies, O. L. Design and Analylsis of Industrial Experiments, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1967.



El. Iliescu și E. Tănăsescu

CERCETĂRI ASUPRA REZISTENȚEI LA COROZIUNEA INTERGRANULARĂ A OȚELULUI INOXIDABIL X2CrNi18-9

Producția mondială de oțeluri inoxidabile, a crescut în ultimii cinci ani cu peste 60%, un loc important ocupîndu-l, printre acestea, oțelurile inoxidabile austenitice.

Este cunoscut faptul că, în ultimele decenii, în scopul creșterii rezistenței oțelurilor austenitice la coroziune intergranulară, s-a mărit considerabil fabricația mărcilor stabilizate cu elemente care formează carburi (Ti, Nb, Ta). Dar, aceste oțeluri prezintă o serie de dificultăți tehnologice, evidențiate mai ales în procesul de sudură a pieselor cu secțiuni mari. Astfel, sînt cunoscute fenomenele de coroziune în lamă de cuțit a cusăturilor sudate în oțelurile austenitice stabilizate cu Ti sau Nb.

Pentru evitarea acestor neajunsuri, cercetările și industria s-au orientat spre oțelurile inoxidabile austenitice cu conținut de carbon foarte scăzut, de maximum 0,03%.

ICEM a întreprins cercetări cu privire la elaborarea, deformarea plastică și rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile cu conținut redus de carbon, în acest articol fiind prezentate numai lucrările care caracterizează calitățile anticorosive ale oțelului și numai cele care se referă la coroziunea intergranulară a oțelului.

Materialul cercetat și metodica de cercetare

Rezistența la coroziune intergranulară a oțelului inoxidabil cu conținut scăzut de carbon s-a studiat pe un oțel elaborat în cuptor cu inducție de înaltă frecvență, 70 000 Hz, și o capacitate de 50 kg, avînd compoziția chimică dată în tabela 1.

Tabela 1

Elemente, %							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
0,030	0,69	0,97	0,021	0,007	18,05	10,05	nedozat

Oțelul a fost studiat în stare călită de la 1 100°C în apă, avînd astfel structura pur austenitică (fig. 1) și în stare îmbătrînită, după un tratament la 650°C timp de două ore. În ultimul caz, la limita grăunților de austenită au apărut precipitări fine de carburi (fig. 2).

Mediile corosive folosite, cu proprietăți oxidante diferite, au fost:

— soluția sulfurică de sulfat de cupru (Strauss) [1];

— soluția sulfurică de sulfat feric (Streicher) [2];

— soluția de acid azotic concentrat cu adaos de Cr^{6+} [3]. Punerea în evidență a coroziunii intergranulare s-a făcut pe cale metalografică.

Rezultate experimentale

Determinarea potențialului oțelului studiat în cele trei soluții de coroziune, la temperatura de fierbere,

Fig. 1. Structura oțelului inoxidabil X2CrNi 18—9 călit de la 1 100°C în apă.
×250. Atac electrolitic: Anhidridă cromică 10%.

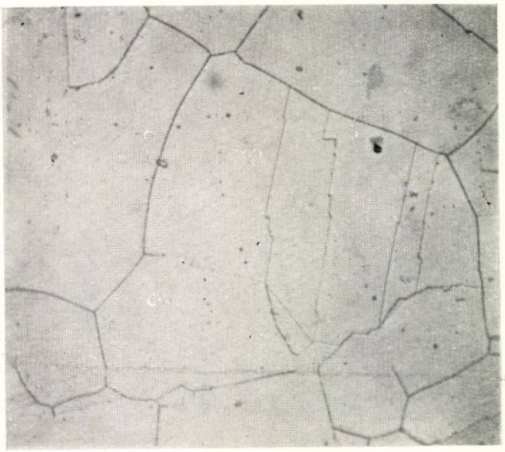


Fig. 2. Structura oțelului inoxidabil X2CrNi 18—9 îmbătrînit la 650°C, două ore.
×250. Atac electrolitic: Anhidridă cromică 10%.

Tabela 2

Nr. crt.	Tratamentul termic	Soluție corosivă	E_H mv
1	Călire	Strauss	+81
2	Călire + îmbătrînire	Strauss	+81
3	Călire	Streicher	+790
4	Călire + îmbătrînire	Streicher	+835
5	Călire	$HNO_3 + K_2Cr_2O_7$	+899
6	Călire + îmbătrînire	$HNO_3 + K_2Cr_2O_7$	+899

în raport cu electrodul de hidrogen, au dus la obținerea rezultatelor redate în tabela 2.

Valorile potențialului oțelului studiat, obținute în cele trei medii, pot duce la presupunerea că, în prima soluție, oțelul se găsește în domeniul pasiv, iar în celelalte soluții — la sfîrșitul pasivului sau mai curînd în transpasiv.

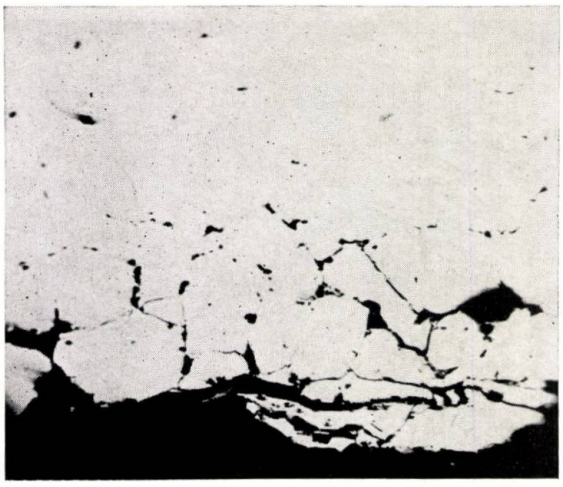


Fig. 3. Coroziunea intergranulară în soluția Streicher, a oțelului inoxidabil X2CrNi 18—9 în stare îmbătrînită.
×100. Atac electrolitic: Anhidridă cromică 10%.

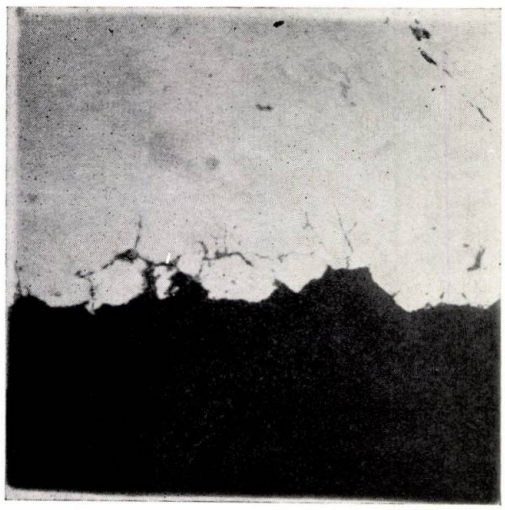


Fig. 4. Coroziunea intergranulară în HNO_3 67% + Cr^{6+}, a oțelului inoxidabil X2CrNi 18—9 în stare călită.
×100. Atac electrolitic: Anhidridă cromică 10%.

Părerile asupra domeniului în care poate apărea coroziunea intergranulară sînt foarte diferite de la autor la autor [4, 5]. Din cercetările efectuate în anii trecuți în ICEM, a reieșit că oțelurile inoxidabile tind să corodeze intergranular la începutul pasivului, dar mai ales în transpasiv, domeniul în care se formează oxizi de valență superioară, caracterizați printr-o energie liberă ridicată, care explică instabilitatea lor termodinamică.

Comparînd potențialul oțelului călit și al celui îmbătrînit pentru fiecare soluție în parte, se poate prevedea că în soluția Strauss și în soluție de acid azotic, comportarea oțelului nu va depinde de tratamentul termic aplicat oțelului în prealabil. În soluție Streicher, însă, pot apărea diferențe de rezistență la coroziune, dată fiind diferența de 45 mV dintre potențialul probei îmbătrînite față de cel al probei călite.

În soluția Strauss, durata încercării a fost de 72 de ore. Probele, atît în stare călită, cît și în stare îmbătrînită, nu au corodat intergranular. În decursul încercării greutatea probelor nu s-a schimbat, de asemenea acestea nu și-au pierdut sunetul metalic.

Studiile microscopice nu au pus în evidență nici un început de coroziune la limita grăunților.

În soluția Streicher, durata încercării a fost de 120 de ore. Probele au prezentat fenomene de coroziune generală, suprafața devenind fin rugoasă. În medie, pierderea în greutate a fost de 200 g/m², atît pentru probele călite, cît și pentru cele îmbătrînite. Fenomene de coroziune intergranulară s-au observat însă numai la probele îmbătrînite, așa cum se vede în figura 3. Adîncimea maximă a fisurilor a fost de 700 μ.

În soluția de acid azotic concentrat, cu adaos de bicromat de potasiu, durata încercării a fost de numai 30 de ore, timp în care atît probele îmbătrînite, cît și cele călite au prezentat fenomene de coroziune intergranulară (fig. 4 și 5).

Intensitatea fenomenului care a fost o combinație de coroziune generală și intergranulară s-a caracterizat, în cazul probelor călite, printr-o pierdere în greutate de 2 200 g/m² și o adîncime maximă a fisurilor de 150 μ, iar în cazul probelor îmbătrînite prin pierdere de 2 500 g/m² și o coroziune intergranulară maximă de peste 800 μ.

Din rezultatele prezentate reiese că testarea oțelurilor inoxidabile cu conținut de maximum 0,03% C, îmbătrînite, pentru punerea în evidență a rezistenței lor la coroziunea intergranulară, în soluția Strauss, nu este edificatoare. După unii autori, soluția Strauss poate caracteriza rezistența oțelurilor respective la coroziunea intergranulară numai după îmbătrîniri între 10 și 100 de ore, timp în care apar carburi de crom mari și de alt format decît cele care apar la timpi mici de îmbătrînire [6]. Se consideră că, din punct de vedere practic, un timp de îmbătrînire atît de mare nu prezintă interes.

Reducerea conținutului de carbon la 0,03% nu se dovedește (prin prisma rezultatelor expuse) o soluție universală, care să rezolve în orice condiții problema

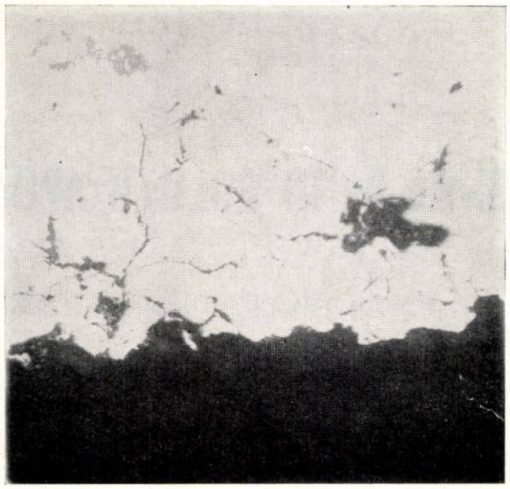


Fig. 5. Coroziunea intergranulară în HNO_3 67% + Cr^{6+}, a oţelului inoxidabil X2CrNi 18—9 în stare îmbătrînită.
×100. Atac electrolitic: Anhidridă cromică 10%.

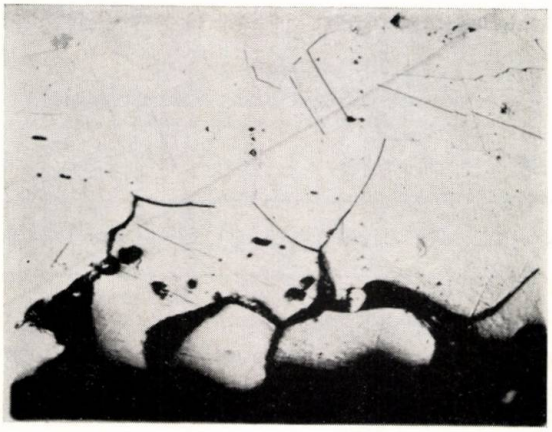


Fig. 6. Coroziunea intergranulară în HNO_3 67 % + Cr^{6+}, a oţelului inoxidabil suedez 832 MVR, în stare călită.
×300. Atac electrolitic: Anhidridă cromică 10%.

coroziunii intergranulare a oţelului inoxidabil. Astfel, s-a dovedit că în medii puternic oxidante, oţelul studiat în stare îmbătrînită a corodat intergranular. Această coroziune poate rezida în carburile de crom separate la limita grăunţilor cristalini în timpul îmbătrînirii, deşi în cantitate mică, aceste carburi s-au dovedit suficiente pentru a declanşa fenomenul de distrugere a oţelului pe marginea grăunţilor.

Norma americană A 262-64T consacră, de fapt, soluţia sulfurică de sulfat feric, pentru punerea în evidenţă a tendinţei oţelurilor inoxidabile nestabilizate spre coroziune intergranulară, cauzată de carburile de crom separate la limita grăunţilor.

În soluţia de acid azotic cu bicromat de potasiu, s-a constatat, după cum s-a menţionat, nu numai

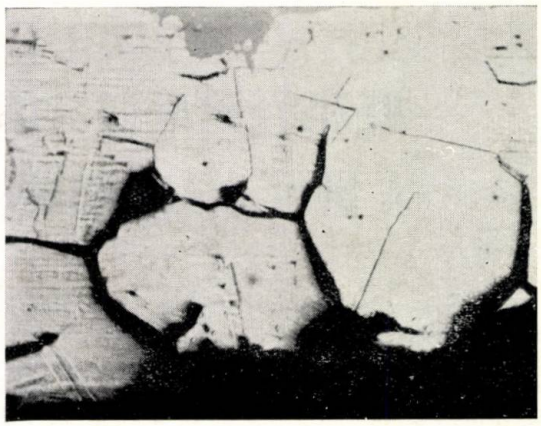


Fig. 7. Coroziunea intergranulară în HNO_3 67% + Cr^{6+}, a oţelului inoxidabil suedez 832 MVR, în stare îmbătrînită.
×300. Atac electrolitic: Anhidridă cromică 10%

coroziunea intergranulară a oţelului îmbătrînit ci şi a celui călit.

Cercetările efectuate la microsonda electronică nu au reuşit să pună în evidenţă nimic deosebit în structura oţelului călit studiat.

Instabilitatea termodinamică a limitelor grăunţilor într-un mediu atît de corosiv se poate datora şi impurităţilor din oţel, care au fost remarcate într-o cantitate însemnată.

De altfel şi oţelul etalon 832 MVR (suedez) a avut o comportare similară, în aceleaşi condiţii de încercare (fig. 6 şi 7).

Excluzînd rezultatele extreme obţinute în lucrările prezentate, adică cele foarte bune în soluţia Strauss şi cele foarte proaste în soluţia de acid azotic concentrat, rămîn cele obţinute în soluţia sulfurică de sulfat feric. În această soluţie, oţelul călit nu a corodat intergranular, dar cel îmbătrînit a corodat, ceea ce arată că recomandarea acestui oţel necesită, ca şi în cazul altor oţeluri inoxidabile, o atenţie deosebită.

În concluzie, reducerea conţinutului de carbon la valori apropiate de limita de solubilizare a acestuia în austenită îmbunătăţeşte rezistenţa la coroziune intergranulară a oţelului inoxidabil, dar nu în orice condiţii de utilizare.

Bibliografie

1. * * * Recomandaţia po Standardizaţii RS42-64.
2. * * * ASTM Designation A 262—64T.
3. Montuelle, J. Les Memoires Scientifiques, Noumero Special, iun. 1968.
4. * * * Studiul ICEM nr. 864, 1968.
5. Streicher, M. A. În: Corros. Sci. 9, nr. 1, 1969.
6. Feldgandler, G. şi Savkina, L. În: Met. i Term. Obrabotka. nr. 1, 1969.

O. Radovici și E. Roman

REZISTENȚA LA COROZIUNE A UNUI OȚEL INOXIDABIL Cr-Ni-Mo-Cu ÎN SOLUȚII APOASE

Pierderile mari care se datoresc coroziunii instalațiilor metalice, mai ales în industria chimică, metalurgică, petrolieră, au impus, pe lîngă alte mijloace de protecție, folosirea pe scară tot mai largă a unor oțeluri înalt aliate, cu o rezistență mare la coroziune.

Oțelurile inoxidabile clasice Cr — Ni 18—8 au o rezistență destul de scăzută în medii puternic corosive și în condiții speciale de lucru. Domeniul lor de utilizare poate fi mult extins prin mărirea conținutului în Cr și în Ni și prin adăugarea elementelor de aliere, ca Ti, Nb, Mo, Cu, Si [1, 2].

În tabela 1 sînt selectate cîteva oțeluri de acest tip, produse de diferite firme, cu o compoziție asemănătoare celui de care se ocupă autorii [3, 4].

Tabela 1

COMPOZIȚIA UNOR OȚELURI INOXIDABILE Cr–Ni–Mo–Cu

Oțel	Compoziție, %						
	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Cu	Si
Aloyco 20	19—21	20—30	3	—	—	4	—
Böhler Antinit SAS 10	18	22	+	—	+	+	—
Carpenter 20	20	29	2	—	—	3	—
Cron 2525 Ti	24—26	24—26	2—2,5	—	—	—	5
German Werkstoff 4506	17,5	20	2,2	+	—	2	—
Uranus B6	20	29	2	—	—	3	—
Worthite	20	24	3	—	—	1,8	3

Aceste oțeluri au o rezistență foarte mare la coroziune atît în medii acide, cît și în medii alcaline. Datele din literatura de specialitate indică o rezistență bună în soluții de H_2SO_4 pentru un domeniu mare de concentrații (1—98%) la temperaturi de 25—50°C, precum și o mare stabilitate în soluții de HNO_3 la temperaturi cuprinse între 25 și 100°C pînă la concentrația de 70%. Rezistența la acțiunea soluțiilor de acid fosforic este foarte bună. Oțelul 20Cr, 25Ni, Mo, Cu, Si este atacat cu o viteză de sub 0,11 mm/an, fiind foarte stabil pînă la 120°C la toate concentrațiile.

Valoarea practică mare a acestor oțeluri rezidă, mai ales, din rezistența mare la coroziune în soluții cu concentrații mari de ion halogen, din tendința mică spre coroziunea intercristalină și coroziunea locală. Datorită proprietăților lor deosebite se folosesc pentru instalațiile ce lucrează în medii puternic corosive: apă de mare, instalații de decapare a metalelor, industria îngrășămintelor etc. [5, 6].

Dezvoltarea rapidă a industriei în țara noastră, în special a industriei chimice și petroliere, a făcut necesară obținerea unor oțeluri autohtone cu rezistență mărită la coroziune. Dintre acestea face parte oțelul T_{10}MSMoCuNC250 obținut la U.P.R.U.C.-Făgăraș.

Lucrarea prezentă are drept scop determinarea rezistenței la coroziune a acestui oțel în soluții apoase de NaCl, H_2SO_4, CH_3COOH, Na_2SO_4 la 25°C și în soluții apoase de H_3PO_4 la temperaturi cuprinse între 25 și 90°C.

Partea experimentală

Determinarea electrochimică a rezistenței la coroziune a oțelului studiat s-a făcut pe electrozi cilindrici cu suprafața de 1 cm². Compoziția oțelului este dată în tabela 2.

Tabela 2

COMPOZIȚIA OȚELULUI T10 MSMoCuNC250

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
0,09—0,15	0,9—1,2	0,9—1,4	17—20	23—26	2,4—3,4	1,8—2,6

Înainte de introducerea în soluție, electrozii au fost polizați mecanic, degresați cu benzen și spălați în acetonă și apă distilată. Contraelectrodul a fost confecționat dintr-o placă de platină. Potențialul a fost măsurat față de electrodul de calomel saturat.

Soluțiile au fost preparate din substanțe p.a. și apă bidistilată. S-au făcut determinări în următoarele soluții: 10, 25, 50% H_3PO_4, 2N H_2SO_4, 2N CH_3COOH, 2N Na_2SO_4 și 0,5N NaCl. Măsurările au fost efectuate în medii aerate și dezaerate pentru soluții de H_3PO_4 și aerate pentru celelalte soluții. Dezaerarea s-a făcut cu argon purificat și s-a lucrat într-o baie termostatată la 25, 75 și 90°C.

Celula pentru măsurări, confecționată din sticlă Jena, are spațiul anodic separat de cel catodic (fig. 1).

Măsurările propriu-zise au fost precedate de o prepolarizare catodică la un curent de 2 mA timp de 30 min, și s-au efectuat prin două metode: metoda potențiostatică clasică, pentru care s-a folosit schema electrică prezentată în figura 2, și metoda potențiocinetică, a cărei schemă este arătată în figura 3. Realizarea instalației s-a făcut cu aparatură electronică de tip Taccusel. În cazul metodei potențiocinetice, creșterea continuă a tensiunii de polarizare a fost de 100 mV/min, iar în cazul metodei potențiostatice cvasistaționare, măsurările de polarizare au fost efectuate prin creșteri de 50 mV ale potențialului electrodului de lucru, efectuate la un interval de 10 min.

Montajul prezentat în figura 2 s-a folosit și pentru urmărirea variației curentului de coroziune la + 400 mV, timp de șase ore, în soluții 10, 25, 50% H_3PO_4.

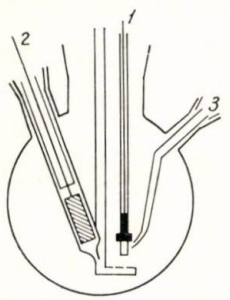


Fig. 1. Celulă de lucru:
1 – electrod de lucru; 2 – contraelectrod; 3 – capilară Luggin.

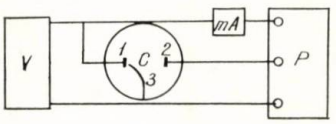


Fig. 2:
C – celulă; *V* – voltmetru electronic; *P* – potențiostat; mA – miliampermetru.

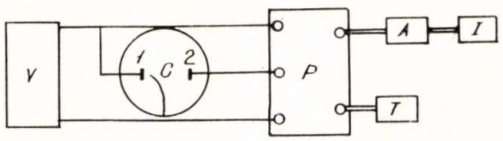


Fig. 3.
C – celulă; *V* – voltmetru electronic; *P* – potențiostat; *A* – amplificator; *I* – înregistrator; *T* – tensiune-pilot.

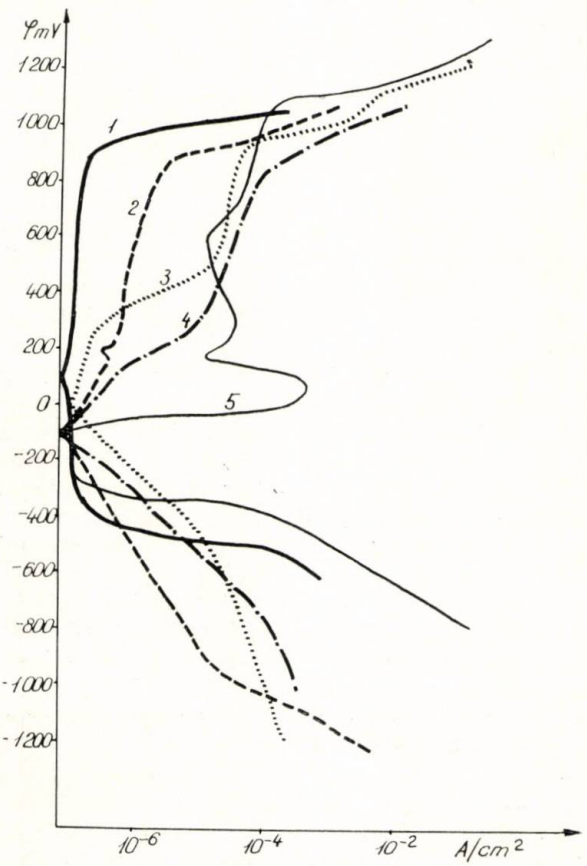


Fig. 4. Curbe de polarizare în soluții aerate la 25°C:
1 – CH_3COOH, 2N; *2* – Na Cl 0,5 N; *3* – H_3PO_4, 10%; *4* – Na_2SO_4 2 N; *5* – H_2SO_4, 2N

Rezultate obținute și interpretarea lor

Pentru determinarea vitezei de coroziune în soluții de 10% H_3PO_4, 2N H_2SO_4, 2N CH_3COOH, 2N Na_2SO_4 și 0,5N NaCl la temperatura de 25°C s-a folosit metoda potențiocinetică. În figura 4 este prezentată comportarea catodică și anodică a oțelului în soluțiile prezentate.

Întrucît procesul de coroziune constă din două reacții cuplate (reacția anodică de dizolvare a metalului și reacția catodică de depolarizare), pentru calcularea vitezei de coroziune s-a ținut seama de viteza procesului electrochimic mai lent. Din acest punct de vedere, ținînd seama de natura mediilor, viteza procesului de coroziune a fost determinată pentru următoarele cazuri:

I. În medii acide neoxidante, viteza totală a procesului este controlată de reacția catodică de descărcare a protonului:

$$H^+ + e = 1/2\ H_2 \qquad (1)$$

viteza corespunzătoare a procesului de coroziune fiind dată de relația cunoscută:

$$i_C = k\ [H_3O]^+ \exp\left[-\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad (2)$$

unde:

α este coeficientul de transfer;
φ — potențialul;
F — constanta Faraday.

Acest caz este observat pentru coroziunea oțelului în soluție de H_2SO_4.

II. Cînd vitezele proceselor anodice și catodice sînt de același ordin de mărime (H_3PO_4, Na_2SO_4 și NaCl în cazul de față), viteza totală a procesului va fi suma vitezelor reacțiilor parțiale anodice și catodice, adică:

$$i = i_C + i_A \qquad (3)$$

ambele procese fiind de tipul transfer de sarcină, exprimat prin relația:

$$i_{cor} = i_{oa}\left\{\exp\left[\frac{\alpha_a\ zF}{RT}(E_{cor} - E_{oa})\right] - \right.$$
$$\left. - \exp\left[\frac{\alpha_c\ zF}{RT}(E_{oc} - E_{cor})\right]\right\} \qquad (4)$$

III. Pentru coroziunea în soluție de CH_3COOH, reacția anodică determină viteza procesului total.

Transpunerea rezultatelor obținute în A/cm^2 în pierderi în greutate ($g/m^2 \cdot h$) se face conform relației:

$$\rho = K \cdot i_{cor.}\ t \qquad (5)$$

unde:

ρ reprezintă viteza de coroziune, $g/m^2 \cdot h$;
t — timpul, s;
i_{cor} — viteza de coroziune, A/cm^2;
K — o constantă.

În cazul dizolvării fierului, constanta K, ținînd seama de legea Faraday, are o valoare de $2{,}983 \cdot 10^{-4}$. Deoarece greutățile atomice sînt apropiate, și valențele sub care trec în soluție elementele principale ale oțelului (Fe, Cr, Ni) sînt aceleași, s-a folosit o valoare medie pentru K. Viteza de coroziune, în mm/an, se calculează conform relației:

$$p = \frac{\rho \cdot 8760}{\gamma}, \qquad (6)$$

unde 8760 reprezintă numărul de ore dintr-un an, și γ este greutatea specifică a oțelului.

Curbele anodice, cu excepția H_2SO_4, indică o creștere lentă a curentului și atingerea unei valori-limită la deplasarea potențialului spre valori pozitive. Această porțiune corespunde creșterii filmului pe suprafața metalului. Filmul format are proprietăți protectoare bune, fapt dovedit de valorile mici ale curenților de coroziune și ale curenților de pasivare prezentați în tabela 3.

Tabela 3

VITEZELE DE COROZIUNE A OȚELULUI LA 25°C ÎN SOLUȚII APOASE

Soluție	$E_{cor,mV}$	$i_{cor.,A/cm^2}$	$i_{1,A/cm^2}$	$\rho_{g/m^2 \cdot h}$	$p_{mm/an}$
H_3PO_4 10%	+ 60	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	$11{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,01
H_2SO_4 2N	—200	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$24{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,025
CH_3COOH 2N	+100	$0{,}25 \cdot 10^{-6}$	$0{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,003
Na_2SO_4 2N	—180	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$13{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,013
NaCl 0,5N	—160	$0{,}45 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,005

La $\sim$ + 800 mV, în raport cu electrodul de calomel, apare domeniul transpasivității, caracterizat în acest caz prin degajare de oxigen.

După valorile vitezei de coroziune, în mm/an, oțelul studiat se încadrează în rîndul aliajelor perfect stabile în soluții de acid acetic și clorură de sodiu. Soluția de 0,5N NaCl nu determină apariția coroziunii în pitting, datorită prezenței Mo, Cu, Si, care conferă o mare stabilitate filmului de oxid [7].

În soluțiile 2N H_2SO_4, 10% H_3PO_4 și 2N Na_2SO_4 oțelul este foarte stabil. Se remarcă faptul că potențialele de coroziune sînt deplasate spre valori pozitive în soluții de acid acetic și acid fosforic, ceea ce indică formarea instantanee a filmului de oxid la introducerea electrodului în acestea.

Rezistența la coroziune a oțelului în soluții de acid fosforic a fost determinată și în soluții de 10, 25, 50% aerate și dezaerate la temperaturi mai înalte (75 și 90°C). Pentru aceste măsurări s-a utilizat montajul potențiostatic prezentat în figura 2. Curbele obținute (fig. 5, 6, 8 și 9) indică o rezistență bună a oțelului pe tot domeniul de temperatură și concentrație atît pentru medii aerate, cît și pentru medii dezaerate. Valorile curenților de coroziune (tabela 4) încadrează oțelul studiat în rîndul aliajelor foarte stabile în soluții de acid fosforic. Potențialele de coroziune au valori pozitive, corespunzătoare unui contact

Tabela 4

VITEZELE DE COROZIUNE ÎN SOLUȚII AERATE DE H_3PO_4

Temperatură, °C	Soluție, %	$E_{cor.,mV}$	$i_{cor.,A/cm^2}$	$\rho_{g/m^2 \cdot h}$	$p_{mm/an}$
75	10	+60	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	$29 \cdot 10^{-3}$	0,03
	25	+30	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	$38 \cdot 10^{-3}$	0,038
	50	+ 0	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	$46 \cdot 10^{-3}$	0,046
90	10	+20	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$25 \cdot 10^{-3}$	0,025
	25	+50	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	$35 \cdot 10^{-3}$	0,035
	50	+60	$9 \cdot 10^{-6}$	$92 \cdot 10^{-3}$	0,092

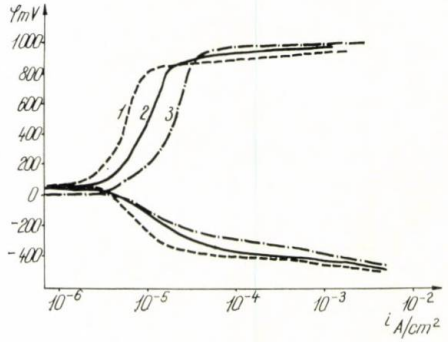


Fig. 5. Comportarea oțelului în soluții de 10, 25, 50% H_3PO_4 aerate la 75°C.

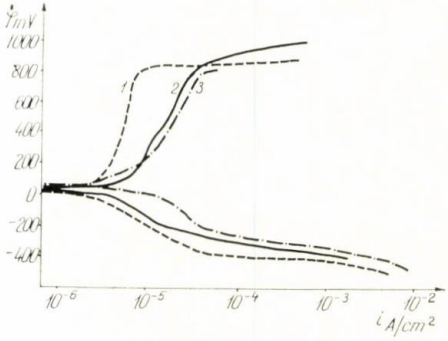


Fig. 6. Comportarea oțelului în soluții de: 10, 25, 50% H_3PO_4, aerate la 90°C.

metal-oxid-soluție, dizolvarea fiind controlată de viteza de dizolvare a filmului. Rezistența la dizolvare a filmului de oxid a fost determinată prin urmărirea variației curentului în timp, la un potențial anodic de 400 mV în raport cu electrodul de calomel. În acest timp, curentul scade, atingînd o valoare limită joasă, ceea ce indică o viteză de dizolvare mică a filmului (fig. 7). Creșterea concentrației și a temperaturii mărește viteza de dizolvare a filmului, fără a-l distruge însă. Valorile curenților-limită sînt date în tabela 5.

Absența oxigenului deplasează potențialul de coroziune spre valori mai negative și mărește vitezele dc coroziune (tabela 6). În acest caz, în domeniul anodic apare o curbă clasică de pasivare. Rezistența mare a oțelului în acid fosforic este indicată și de valoarea mică a curentului critic (tabela 7). Creșterea curentului anodic peste valorile curentului critic, la deplasarea potențialului în partea pozitivă, se datorește influenței pe care o are temperatura asupra vitezei de dizolvare a filmului.

Tabela 5

VITEZELE DE DIZOLVARE LA POTENȚIALUL + 400 mV

Soluție	75°C			90°C		
	$i_{+400,\mu A/cm^2}$	$\rho_{g/m^2 \cdot h}$	$p_{mm/an}$	$i_{+400,\mu A/cm^2}$	$\rho_{g/m^2 \cdot h}$	$p_{mm/an}$
10	2	$21 \cdot 10^{-3}$	0,021	10	$10 \cdot 10^{-2}$	0,10
25	3,5	$34 \cdot 10^{-3}$	0,034	16	$16{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,16
50	6	$62 \cdot 10^{-3}$	0,062	25	$25{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,25

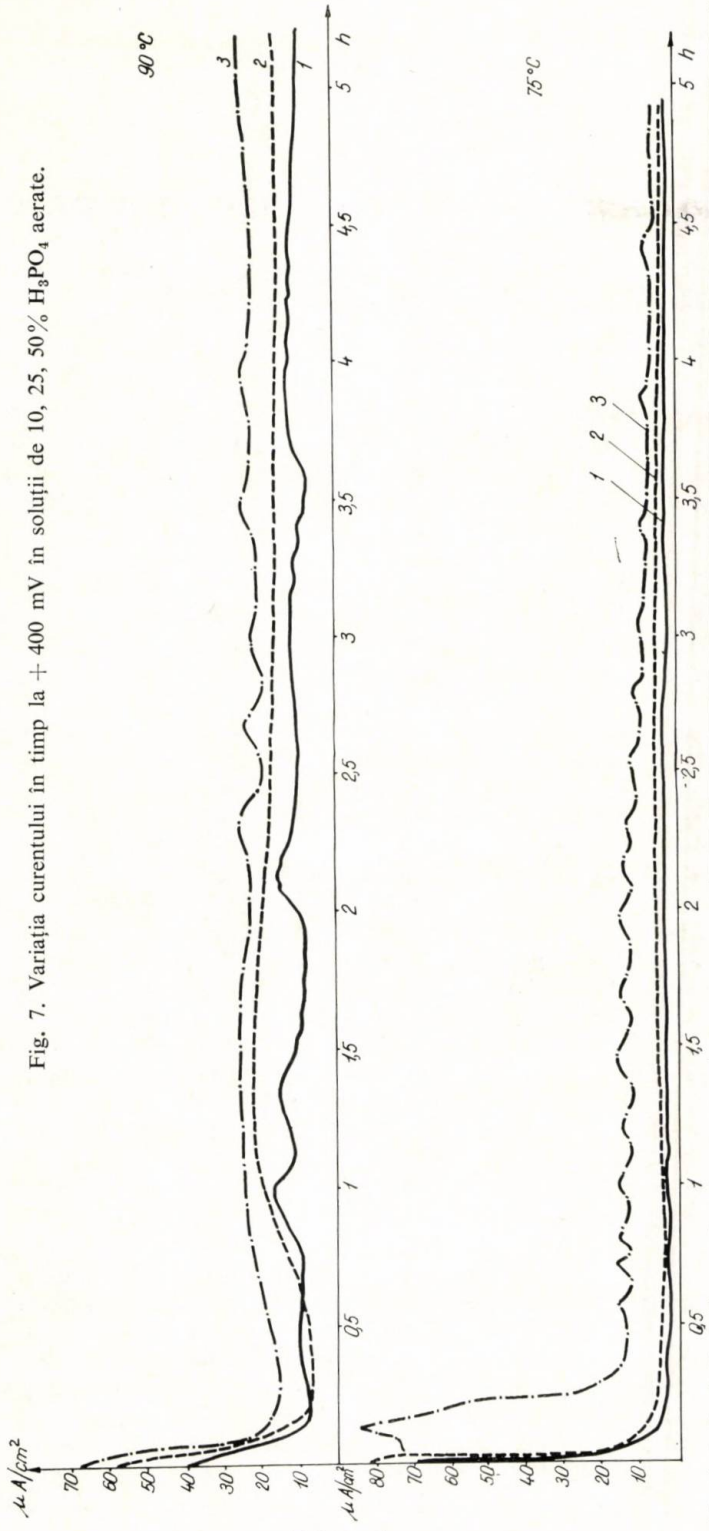


Fig. 7. Variația curentului în timp la + 400 mV în soluții de 10, 25, 50% H_3PO_4 aerate.

Tabela 6

VITEZELE DE COROZIUNE ÎN SOLUȚII DEZAERATE DE H_3PO_4

Temperatura, °C	Soluție, %	$E_{cor.}$, mV	$i_{cor.}$, A/cm²	ρ g/m²·h	p mm/an
75	10	—260	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	$34 \cdot 10^{-3}$	0,03
	25	—240	$4 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-3}$	0,04
	50	—260	$6 \cdot 10^{-6}$	$62 \cdot 10^{-3}$	0,06
90	10	—200	$3 \cdot 10^{-6}$	$31 \cdot 10^{-3}$	0,03
	25	—250	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$33 \cdot 10^{-3}$	0,032
	50	—300	$10 \cdot 10^{-6}$	$103 \cdot 10^{-3}$	0,103

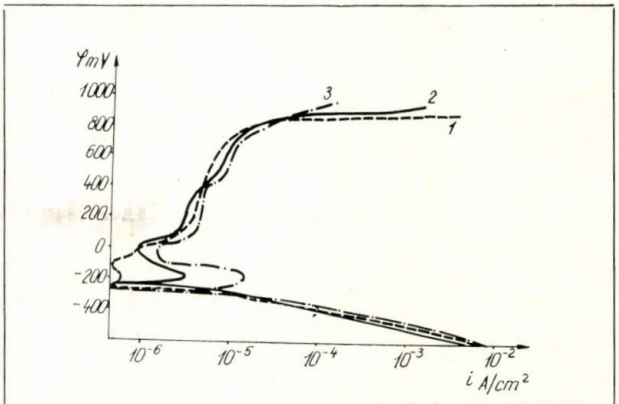


Fig. 8. Comportarea oțelului în soluții de: 10, 25, 50% H_3PO_4 dezaerate la 75°C.

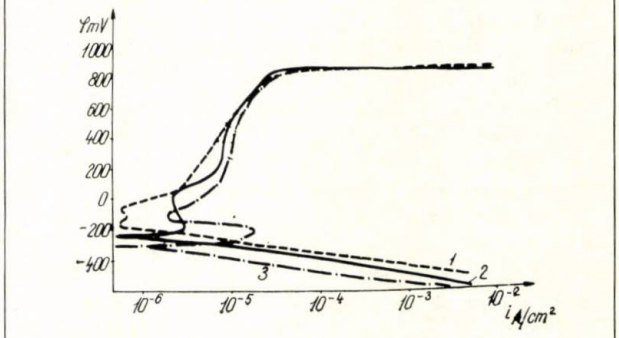


Fig. 9. Comportarea oțelului în soluții de: 10, 25, 50% H_3PO_4, dezaerate la 90°C.

Tabela 7

CURENȚII CRITICI DE PASIVARE ÎN SOLUȚII DEZAERATE DE H_3PO_4

Soluție, %	$i_{cr.}$, μA/cm²	
	75°C	90°C
10	0,6	0,7
25	3,5	4
50	17	20

Concluzii

A fost studiată, prin metode electrochimice, rezistența la coroziune a unui oțel înalt aliat de tipul Cr — Ni — Mo — Cu, în diferite medii corosive (H_3PO_4, H_2SO_4, CH_3COOH, NaCl, Na_2SO_4). Rezultatele cercetărilor au arătat că, în toate aceste medii, cu excepția H_2SO_4, viteza de coroziune este controlată de formarea și stabilitatea filmului pasiv. La temperatura camerei, rezistența la coroziune în mediile studiate este următoarea: $CH_3COOH > NaCl > H_3PO_4 > Na_2SO_4 > H_2SO_4$.

În cazul acidului fosforic s-a stabilit că oțelul de tipul Cr — Ni — Mo — Cu prezintă o rezistență remarcabilă la coroziune la toate concentrațiile și temperaturile.

Bibliografie

1. Loginow, E. A. și Bates, J. F. În: Corrosion, **25**, 1969, p. 15.
2. Lillovs, E. A. În: Corrossion, **22**, 1966, p. 267.
3. Rabald, E. Corrossion guide, Amsterdam, London, New York, 1968.
4. Bourrat, J. În: Corrosion et anticorrosion, **8**, 1960, p. 293.
5. Colombier, L. În: Corrosion et anticorrosion, **9**, 1961, p. 87.
6. Hochmann, J. În: Corrosion et anticorrosion, **14**, 1966, p. 210.
7. Tomashov, N. D., Chernova, G. P. și Markova, O. N. În: Corrosion, **20**, 1964, p. 166.

M. Toader, F. Voicu și D. Săndulescu

Determinarea hidrocarburilor alcanice normale și ramificate prin cromatografia de gaze*

Determinarea de *n*-alcani alături de hidrocarburile izomere constituie o preocupare actuală a analizei fizico-chimice moderne, alături de determinările complete ale hidrocarburilor individuale din benzine. Metodele „clasice" se bazează pe determinări laborioase, ca fracționare în intervale înguste de 2—5°C, adsorbție, dehidrogenare catalitică și identificarea prin spectroscopie Raman sau spectrometrie de masă, în ultimul timp. Asemenea studii au fost făcute asupra benzinelor sovietice [10] și asupra benzinelor românești [6].

O dare de seamă asupra metodelor utilizate și a rezultatelor obținute se poate găsi în lucrarea devenită clasică a lui Rossini [14].

În prezent, problema determinărilor hidrocarburilor individuale se rezolvă într-o mare măsură prin metode combinate cromatografie de gaze—spectrometrie de masă, în special dacă în separarea prin cromatografia de gaze se folosesc metode specifice de separare a hidrocarburilor normale de izo și ale olefinelor, respectiv aromatelor de hidrocarburile saturate.

Studiul metodelor descrise în literatură nu poate duce la o metodă valabilă, în general, pentru orice tip de probă; în funcție, de conținutul în diferite hidrocarburi și clase de hidrocarburi, de intervalul de distilare, precum și în funcție de scopul analizei, se pot alege metode mai mult sau mai puțin potrivite [5, 11]. Astfel, numărul metodelor propuse este foarte mare, dar examinarea literaturii nu poate duce imediat la rezolvarea oricărei probleme.

Tabela 1

ANALIZA CONVENȚIONALĂ—STAS 36—50

— Densitate	700 kg/m³
— Interval de fierbere	55—140°C
— Inițial	55°C
— 10%	70°C
— 50%	96°C
— 90%	132°C
final — max.	140°C
— Masa moleculară medie	80
— Punct de anilină	61°C

ANALIZA FIA (ASTM D 1319—61 T)

— Parafine + naftene, %	86±1,5
— Aromate, %	12,5±0,5
— Olefine, %	1,3±0,1

Metodele descrise trebuie modificate, completate sau adaptate, în funcție de natura probei de analizat și de scopul urmărit al analizei.

Scopul principal al cercetărilor efectuate a fost stabilirea unei metode eficiente, ca timp și separare, pentru determinarea hidrocarburilor alcanice normale și izo într-o benzină cu intervalul de fierbere 50—140°C.

Analizele convenționale, au dus la rezultatele redate în tabela 1.

Metodele posibile pentru separarea *n*-alcanilor din benzine se pot clasifica în modul următor:

A. Metode de eliminare a hidrocarburilor normale prin adsorbția selectivă pe site moleculare 5 Å și compararea cromatogramelor fără eliminare, pentru calculul contribuției *n*-alcanilor [2, 17].

B. Eliminarea *n*-alcanilor prin adsorbție pe site moleculare și desorbția în cromatograful de gaze prin încălzirea la o temperatură superioară [1, 7].

Ambele metode, *A* și *B*, se pot aplica la fracțiunile mai ușcare, corespunzătoare benzinei studiate.

C. Eliminarea *n*-alcanilor prin adsorbția pe site moleculare și distrugerea sitei pentru o recuperare totală a hidrocarburilor [10, 12].

D. Eliminarea *n*-alcanilor prin distrugerea aductului [8, 9, 13].

Ultimele două metode sînt indicate pentru hidrocarburile grele.

Din examinarea metodelor indicate rezultă că metodele potrivite scopului propus și intervalului de distilare al probei analizate, corespund la o comparație între cromatogramele fără și cu eliminarea *n*-alcanilor, eventual urmată de o analiză cromatografică a componenților normali, reținuți în site moleculare. Separarea *n*-alcanilor este asigurată de o precoloană cu site moleculare 5Å, care funcționează la 220°C, iar separarea hidrocarburilor, în general, este realizată pe o coloană cu dioctilsebacat în regim programat de temperatură.

Figurile 1 și 2 reprezintă cromatogramele benzinei studiate (figura 1 se referă la cromatograma completă, iar figura 2 la cromatograma după eliminarea hidrocarburilor normale).

Se observă imediat posibilitatea de determinare calitativă și cantitativă, în bune condiții, a conținutului de hidrocarburi *n*-alcanice în benzină, deoarece metoda permite o completă separare a acestora. O verificare a separării a fost făcută prin efectuarea analizei pe fracțiuni obținute prin distilare în intervalul de temperaturi indicate în tabela 2 — STAS 36—50.

* Lucrarea a fost realizată în cadrul unui contract de colaborare dintre Combinatul Petrochimic-Pitești și Institutul de petrol, gaze și geologie-București.

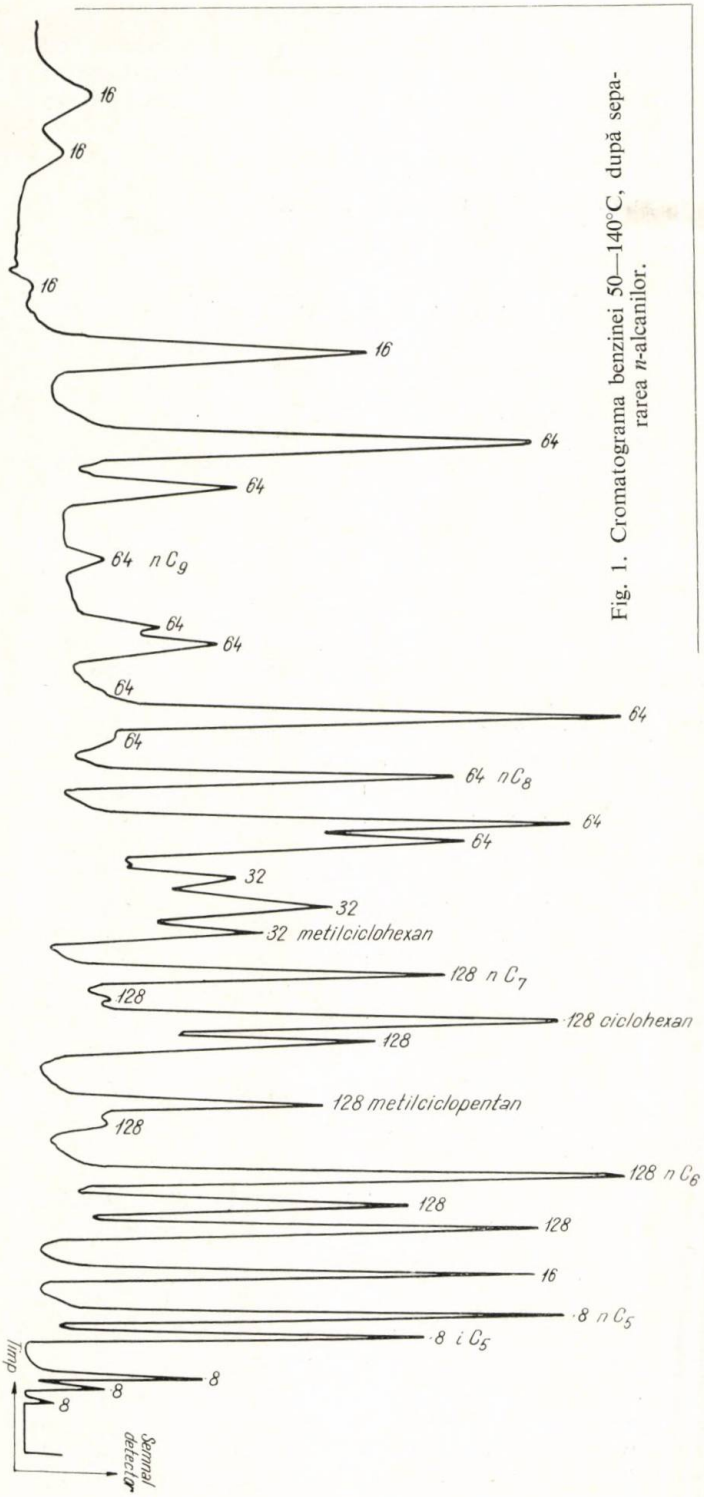


Fig. 1. Cromatograma benzinei 50—140°C, după separarea *n*-alcanilor.

Tabela 2

Fracțiunea	Intervalul, °C	Fracțiunea	Intervalul, °C
1	46—62	5	98—119
2	62—67		
3	67—90	6	>119
4	90—98		

O altă verificare a fost făcută prin efectuarea analizei cromatografice pe fracțiunea FIA; figura (3*a* și 3*b*) reprezintă rezultatul separării cromatografice a acestei fracțiuni după separarea *n*-alcanilor și, respectiv, fără separarea acestora.

Figura 4 reprezintă cromatograma unei fracțiuni cu componenții individuali complet identificați.

Partea experimentală

Instalația de cromatografie:

a. Fractovap Carlo Erba tip GT cu următoarea modificare: în circuitul coloanei R a fost introdusă o precoloană de 0,10 m cu sită moleculară 5 Å,

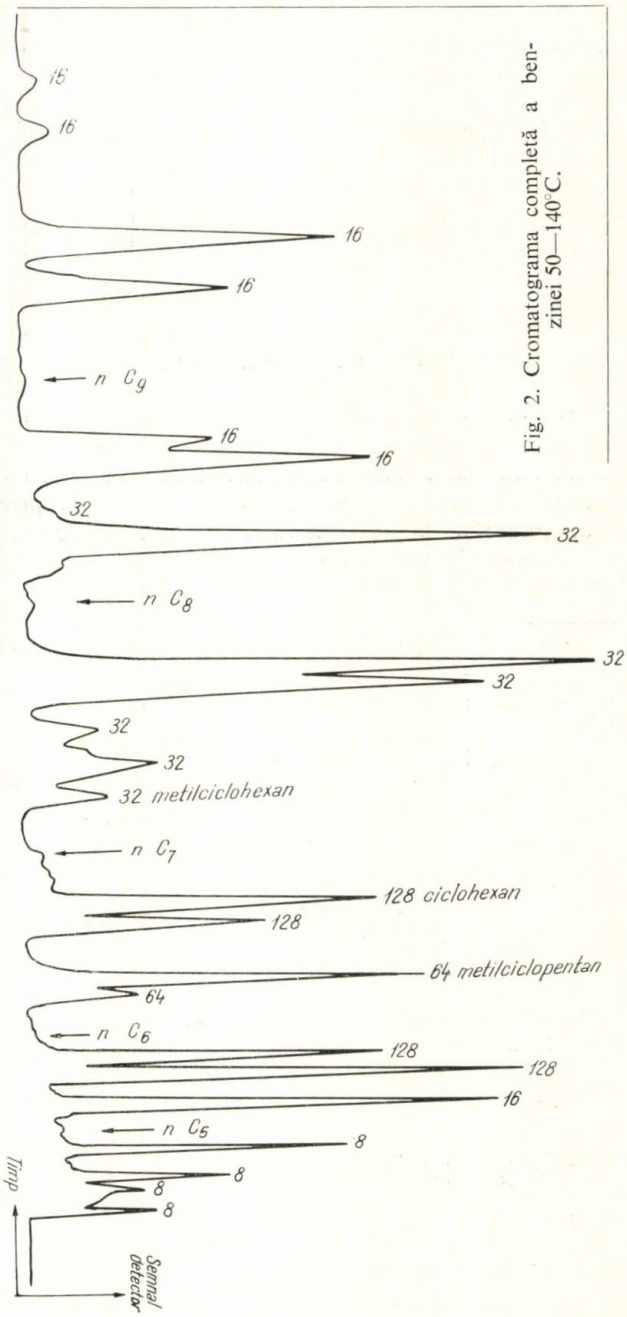


Fig. 2. Cromatograma completă a benzinei 50—140°C.

încălzită separat cu un cartuș de ceramică, cu o rezistență de încălzire legată la un autotransformator. Încălzirea a fost stabilită la 180—220°C pentru reținerea *n*-alcanilor în intervalul de fierbere interesat.

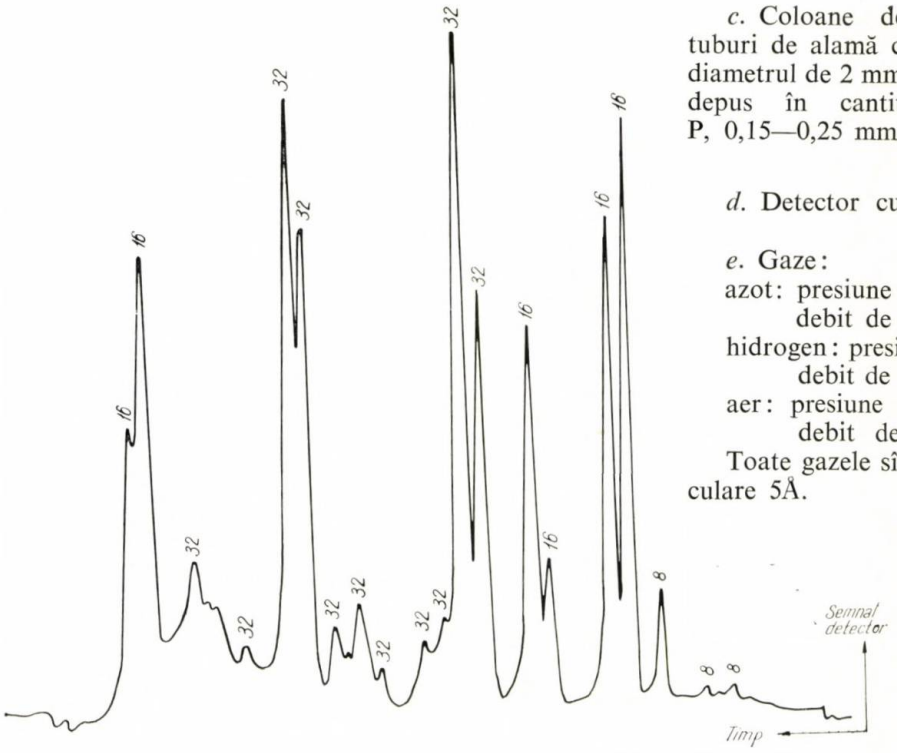


Fig. 3 *a*. Cromatograma fracțiunii alcanice FIA după separarea *n*-alcanilor.

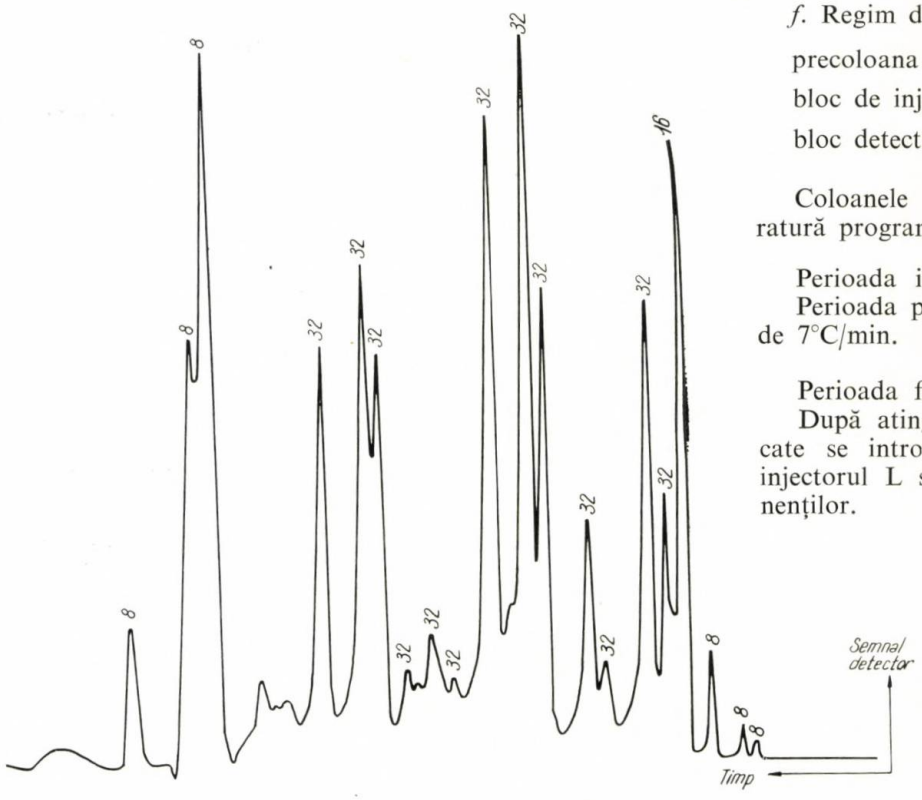


Fig. 3 *b*. Cromatograma completă a fracțiunii alcanice FIA.

c. Coloane de separare cromatografică: două tuburi de alamă cu o lungime de 4,5 m fiecare, cu diametrul de 2 mm, umplute identic cu dioctilsebacat depus în cantitate de 10% pe chromosorb P, 0,15—0,25 mm.

d. Detector cu ionizare de flacără.

e. Gaze:
azot: presiune de intrare 2,2 kgf/cm²;
debit de ieșire 20 ml/ml;
hidrogen: presiune de intrare 0,5 kgf/cm²,
debit de ieșire 20 ml/mm;
aer: presiune de intrare 2,3 kgf/cm²,
debit de ieșire 200 ml/mm.
Toate gazele sînt uscate prin trecere pe site moleculare 5Å.

f. Regim de temperatură:

precoloana în circuit R	180°C
bloc de injecție	150°C
bloc detector	200°C

Coloanele de separare — ciclul de temperatură programată liniar:

Perioada izotermă inițială 50°C — 6 min.
Perioada programată 50—110°C cu viteza de 7°C/min.

Perioada finală izotermă 110°C — 25 min.
După atingerea condițiilor de lucru indicate se introduce proba sau etaloanele în injectorul L sau R, așteptînd eluția componenților.

b. Coloană de separare cu site moleculare 5 Å: tub de aluminiu cu un diametru interior de 4 mm, umplută cu sita moleculară 5 Å, 0,1—0,3 mm activat direct în coloană la o încălzire de 300—350°C în curent de azot. Umplerea corespunde numai lungimii încălzite. Coloana se leagă direct la capul R de introducere a probei.

Identificarea

Reținerea pe coloane cu site moleculare 5Å constituie o identificare a *n*-alcanilor, care au fost introduși în amestecuri sintetice. Au fost folosite hidrocarburi, Phillips Petroleum Co, Polyscience Corporation, Chemical Samples, Co, Merck Co.

În cazul prezenței olefinelor, acestea se îndepărtează prin bromurare și adsorbție pe alumină [15], aromatele se îndepărtează prin adsorbție pe alumină [4, 16] sau direct în cromatograf, printr-o adsorbție selectivă (olefine și aromate) pe o precoloană cu perclorat de mercur de 0,10 m, la temperatura de 40°C.

Determinarea cantitativă, se efectuează prin procedeul obișnuit al cromatografiei de gaze, cu observația că eroarea relativă, pentru calculul suprafețelor din înălțimea vîrfului, este de 2,5—3% pentru cazul unor componenți de concentrație de același ordin de mărime, dar poate ajunge la 20% pentru concentrații sub 0,1%.

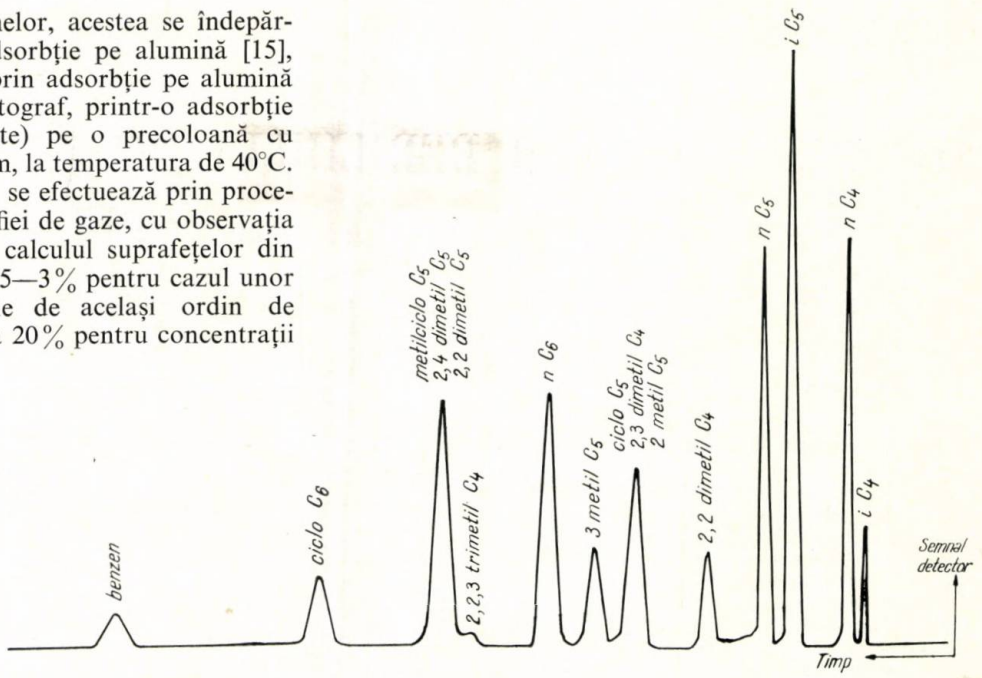
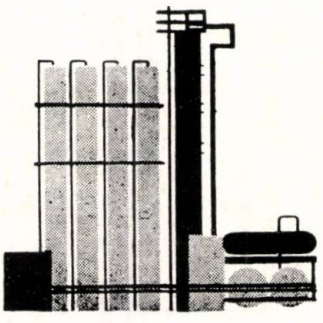


Fig. 4. Cromatograma unui amestec sintetic de alcani.

Bibliografie

1. Blytas, S., Peterson, D. În: Anal. Chem. **39**, 1967, p. 1434.
2. Brenner, N., Coates, V.: În Nature, 181, 1966, p. 1401.
3. Brunock, J. În: Anal. Chem. **38**, 1966, p. 1648.
4. Carruthersw, Johnstone, A. În: Nature **184**, (1959) p. 1131.
5. * * * Centrul de documentare al industriei chimiei și petrolului. Metode cromatografice de analiză (1965).
6. Creangă, G. și colab. În: Studii și cercetări de chimie, **IX**, 1961, p. 93.
7. Eagerton, F. Groenming, S. În: Anal. Chem. **33**, 1961, p. 1147.
8. Frehden, O., Lăzărescu, G. În: Rev. Chimie **13**, 1962, p. 491.
9. Karr, C., Comberiati, J. În: J. Chromatog. **18**, 1965, p. 394
10. Landsberg, G. și colab. Opredelenie uglevdorodnovo sostava benzinov priamoi ganki kombinirovanim metodom. Moskva, Akad. Nauk S.S.S.R. (1959).
11. Leibnitz, P. În: Gas Chromatog. Leipzig (1967).
12. Martimer, J., Luke, C. În: Anal. Chim. Acta **38**, 1967, p. 119.
13. Orszag, I., Barthony, J. În: Acta Chim. Acad. Su. Hung **10**, 1967 p. 367.
14. Rossini, D., Mair, J., Streiff, J. În: Hydrocarbons from Petroleum New York 1953.
15. Spears, A. În: J. Gas Chromatog. 1963, p. 34.
16. Stedman, R. În: Chem. Rev. 68 1968 p. 153.
17. Whittam, B. În: Nature, **182**, 1958, p. 391.



STUDIUL SEPARĂRII BERILIULUI DIN MEDIU BIOLOGIC CU AJUTORUL BENTONITELOR

Vl. Lambrino, T. Stan și E. Ursu

În ultimul timp, toxicologia și-a îndreptat atenția spre studierea elementelor chimice aplicate mai recent în procesele industriale. Printre acestea se numără și elementele rare, din care unele, în condițiile proceselor tehnologice și ale întrebuințării lor, au dat naștere la intoxicații grave.

Din această categorie face parte și beriliul, a cărui acțiune nocivă a început să fie observată încă din anul 1913.

Deși descoperit pe la mijlocul secolului al XVIII-lea, beriliul a fost foarte puțin cunoscut, neprezentînd mult timp importanță din punct de vedere practic. O dată cu cunoașterea proprietăților sale și a compușilor săi, în urma utilizării pe scară industrială, a apărut și pericolul de intoxicare la om [4, 5, 7].

Problemele pe care le pune beriliul sub aspect toxicologic, fac ca el să stea în permanență sub observațiile cercetătorilor, [16, 17] în scopul evitării unor efecte nedorite în condițiile întrebuințării în diferite domenii, ca: energia nucleară, radioteleviziune, nave cosmice etc. Din această cauză, o dată cu importanța tehnică și strategică pe care o prezintă beriliul în noile condiții de dezvoltare, se cere ca el să constituie obiectul unor evaluări mai complete atît sub aspect toxicologic, cît și sub aspect analitic [2, 3, 6, 12].

★

În această lucrare autorii și-au propus separarea și indentificarea celor mai mici urme de beriliu din materialul biologic, rezultat de la distrugerea materiei organice.

Tehnicile curente de separare a beriliului din material biologic, prevăd diverse metode de mineralizare și operații extrem de laborioase și destul de greu de realizat. Dintre acestea se menționează tehnica lui Merville, Dequidt și Hguenser [13], care realizează distrugerea materiei organice prin metoda sulfonitrică; beriliul este separat din materialul biologic, trecut sub formă de berilat, și apoi dozat printr-o metodă fluorometrică, cu ajutorul morinei. Alți autori au separat beriliul din material biologic prin coprecipitare cu săruri de bariu [14, 15].

Avînd în vedere proprietățile alumosilicaților și utilizarea lor la separarea radioizotopilor de ordinul a pico- și nanogramelor [10] s-a considerat că aceste materiale ar putea constitui baza de plecare pentru separarea beriliului din material biologic după mineralizare.

În ceea ce privește alegerea aluminosilicaților, s-a preferat folosirea bentonitelor datorită structurii lor deosebite (fig. 1).

Utilizarea bentonitelor are drept scop obținerea unei metode de separare rapidă și totală a beriliului din soluțiile rezultate în urma distrugerii prin metoda sulfonitrică a materiei organice.

Partea experimentală și interpretarea datelor

Bentonitele alese au fost acelea care au servit la separarea unor radioizotopi din mediul biologic, ca, de exemplu: Sr — 85, Cs — 134, Na — 22, Sr — 90, P — 32, Co — 60, J — 131

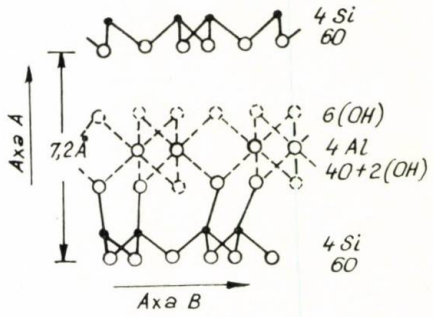


Fig. 1.

[8, 9, 10, 11]. Astfel, au fost folosite bentonite de (VC) Valea Chioarului, de Orașul Nou (ON), de Ocna Mureș (OM), precum și o bentonită italiană de Ponza (P).

Studiul autorilor a fost efectuat pe șase organe de șobolani (creier, ficat, inimă, plămîn, rinichi și splină), care au fost intoxicați subacut și cronic, respectiv intramuscular și peroral cu sulfat de beriliu.

În ceea ce privește distrugerea organelor recoltate de la animalele intoxicate, aceasta s-a realizat prin metoda sulfonitrică. După îndepărtarea acidului azotic prin încălzire, hidroliză și din nou încălzire, urmele de produse nitroase se distrug cu uree.

Soluția sulfurică rezultată de la distrugere se neutralizează și se alcalinizează cu hidroxid de amoniu, în prezența clorurii de amoniu, pînă la $pH = 9$. În aceste condiții, beriliul precipită sub formă de hidroxid de beriliu.

Lichidul alcalinizat, care conține hidroxidul de beriliu, este apoi filtrat printr-un strat de bentonită activată, așezat într-o pîlnie pe hîrtie de filtru cantitativă. În prealabil, peste stratul de bentonită se trece o soluție de hidroxid de amoniu, pînă la reacție alcalină.

În tabela 1 se pot urmări compoziția chimică și *p*H-ul bentonitelor luate în lucru.

Alumosilicații naturali folosiți după îndepărtarea sterilului au fost supuși măcinării și sitării printr-o sită de 0,09, după care li s-a determinat *p*H-ul.

Tabela 1

Originea bentonitei	Compoziția chimică a bentonitelor, %										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2OK_2O	MnO	CaO	SO_3	CO_2	P.C.	*p*H
Italiană Ponza (P)	67,42	15,83	0,83	1,29	1,09	0,01	2,64	—	—	1,83	7,2
Valea Chioarului (VC)	75,79	12,98	1,15	3,07	2,55	—	0,80	—	—	4,19	7,75
Orașul Nou (ON)	69,66	17,87	2,02	1,93	0,64	—	1,55	—	—	6,80	6,85
Ocna Mureșului (OM)	60,87	17,45	3,56	0,45	—	—	3,78	1,2	1,12	7,80	6,15

Pulberea uscată de bentonită a fost apoi tratată la diferite temperaturi cuprinse între 110 şi 600°C, eliminîndu-se astfel apa de incluziune cît şi o parte din apa legată chimic.

Pentru a putea urmări efectul unei tratări cu HCl, HNO_3, şi H_2SO_4, una din ele, cea de Oraşul Nou, a fost supusă succesiv unei tratări cu acizii menţionaţi, după care a fost tratată cu NH_4OH şi spălată de mai multe ori cu apă distilată. Uscată la 110°C şi transformată în pulbere a fost folosită la separarea beriliului.

Precipitatul de hidroxid de beriliu este trecut peste bentonita astfel tratată care îl reţine în totalitate. Din bentonită este apoi eluat cu o soluţie de HCl 2N sub formă de Be_2Cl.

Filtratul care conţine clorura de beriliu, se evaporă la sec pe baia de apă, iar reziduul se ia cu apă distilată (5—10 ml).

În această soluţie s-a pus în evidenţă şi s-a identificat ionul de beriliu prin tehnica cromatografiei pe hîrtie [2].

Pentru efectuarea cromatogramelor s-au folosit hîrtie Wathman nr. 1 tanc Dr. Kropa şi un sistem de migrare indicat de Adler şi Alon [1], constituit din alcool etilic de 96° şi HCl 5N (9:1) sau după indicaţiile autorilor HCl 2n.

Punerea în evidenţă a spoturilor s-a făcut cu doi reactivi organici: eriocromcianină R şi acidul carboxibenzen-2-azo-cromotropic, ambii avînd o sensibilitate foarte mare faţă de beriliu şi foarte apropiată, fapt rezultat din datele autorilor. Totodată s-a constatat că eriocromcianina R prezintă avantajul că o parte din impurităţile bentonitei pot fi mascate prin complexare cu EDTA (complexon III).

Impuritatea care apare în urma eluării din bentonită a beriliului cu HCl este aluminiul care reacţionează cu ambii reactivi, dînd spoturi asemănătoare celor date de beriliu, dar cu Rf-uri diferite, ceea ce permite uşor diferenţierea lor în prezenţa martorilor.

Interpretarea rezultatelor

Probele luate în lucru provin de la şobolani intoxicaţi subacut şi de la şobolani intoxicaţi cronic (notaţi cu 3, 4 şi 5).

Greutatea şobolanilor a variat între 120 ± 25 g fiecare.

Analizînd cromatogramele obţinute cu cei doi reactivi s-au constatat următoarele:

— în toate probele provenite de la animalele intoxicate acut şi cronic, beriliul a fost separat în totalitatea lui din materialul biologic;

— toate sorturile de bentonită luate în lucru, în vederea separării şi identificării beriliului din materialul biologic, s-au dovedit eficace, reţinerea fiind totală în cazul aceleiaşi bentonite, tratată chimic sau numai termic;

— bentonitele româneşti s-au dovedit a avea o eficacitate echivalentă cu cea de Ponza (italiană);

— prin complexare cu EDTA, în cazul folosirii reactivului eriocromcianina R, interferenţele impurităţilor sînt mult diminuate. Analiza cromatografică a scos în evidenţă că repartiţia toxicului are loc în toate organele deşi nu uniform, ea fiind încă mai evidentă la intoxicaţia subacută decît la cea cronică, fapt confirmat şi de datele din literatură. La aceeaşi formă de intoxicaţie, deşi repartiţia pe organe se repetă ca proporţie, ea diferă de la probă la probă.

Ordinea din punct de vedere cantitativ ar fi: ficat, plămîn, splină, rinichi, inimă şi creier.

Această ordine se poate schimba în funcţie de felul de intoxicaţie, de funcţionarea normală sau anormală a organismului animal, de sensibilitatea individuală etc. Din datele obţinute rezultă că în ficat, plămîn şi splină, beriliul se găseşte în mod constant. În rinichi, cantitatea de beriliu variază în funcţie de individ chiar în cazul aceleiaşi forme de intoxicaţie. În inimă şi creier beriliul s-ar prezenta în cantităţi foarte mici, mai mult sub formă de urme.

Concluzii şi aplicaţii

Datele experimentale au arătat că bentonitele pot fi aplicate cu succes în scopul propus. Reţinerea ionului de beriliu din materialul rezultat de la distrugerea materiei organice este totală.

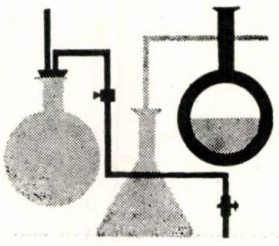
Procedeul este simplu, rapid şi economic, putîndu-se folosi atît bentonitele tratate chimic, cît şi cele netratate, eluarea beriliului din bentonită realizîndu-se în totalitate cu ajutorul unei soluţii diluate de HCl.

Punerea în evidenţă se face uşor cu ajutorul metodei cromatografice.

Procedeul cu bentonită se recomandă în special în cazul unei determinări rapide calitative a beriliului, fapt foarte important dacă se ţine seama de marea toxicitate pe care o prezintă atît el, cît şi compuşii săi. Această metodă fiind perfecţionată va putea fi folosită la determinarea cantitativă a acestuia, precum şi a altor elemente şi substanţe toxice, de natură minerală.

Bibliografie

1. Adler, D. şi Alon, A. În: The Analyst, **88**, 1019, 1961, p. 25—129.
2. Agrimer, H. În: Chim. Anal. **12**, 1960.
3. Arhipova, O. G., Zeltv, R. M. şi Petushkov, A. A. În: Radiobiologia, **6**, nr. 5, 1966, p. 754—755.
4. Hardy, H. AMA Arch. of India Health **1**, 1955, p. 174—181.
5. Hardy, H. În: The Amer. J. of, the Med. Sci., **9**, 1961, p. 150.
6. Kakihana, H. În: J. Chem. Soc. Japan, **72**, 1952, p. 200.
7. Kline, E. şi Moir, T. AMA Arch. of. Ind. Health **2**, 1959. p. 104—109.
8. Lambrino, Vl. În: Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., **19**, nr. 6, 1966, p. 487.
9. Lambrino, Vl. În: Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., **21**, nr. 6, 1968, p. 553.
10. Lambrino, Vl. şi Furnică, G. În: Rev. Chim. **19**, nr. 8, 1968, p. 464.
11. Lambrino, Vl. şi Furnică, G. În: Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci, **22**, nr. **10**, 1959, p. 1 111—1 114.
12. Martinet, B. În: Chim. Anal. ian. 1962, p. 1 719.
13. Merville, R., Dequidt, J. şi Haguenser, J. M. În: Bulls. Soc. Pharm. Lille **2**, 1967, p. 103.
14. Stan, T. În: Farmacia, **2**, 1966, p. 63—72.
15. Stan, T. În: Farmacia, **11**, 1966, p. 641—649.
16. Tepper, B. Lloyd, Hardy, L. Harriet, Chamberlin, I., Richard, Toxicity of berillium compourus, Ed. New York, 1961.
17. Tolot, M. M. F. şi Roche, L. În: Arch. de maladies prof. de Med. du travail et de sécurite social, **5**, 1954, p. 398.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

Progresele recente realizate în industria îngrășămintelor complexe sînt axate pe obținerea unor îngrășăminte solubile în apă. Pe această linie cercetările s-au concentrat asupra îmbunătățirii mijloacelor de eliminare a azotatului de calciu la atacul fosforitelor cu acid azotic. Procedeele folosite pînă în prezent foloseau răcirea sau extracția cu solvenți. În Franța s-a pus la punct un nou procedeu cunoscut sub denumirea de APEX a căror cercetări au început în anul 1965, la care separarea azotatului de calciu se realizează prin extracție cu solvenți. Extracția cu solvenți a fost aplicată anterior în Olanda de către Stamicarbon, în S.U.A. de către Soc. St. Paul Amonia Products și în Israel într-un procedeu în care atacul fosforitelor se face cu acid clorhidric. Solvenții uzual folosiți în aceste procedee sînt alcoolii $C_4 - C_5$ care extrag selectiv acizii din masa de reacție. În acest procedeu este necesară o purificare a extractului cu acizi diluați pentru eliminarea urmelor de azotat de calciu din extractul alcoolic. Apoi urmează o extracție a acizilor din extractul alcoolic cu ajutorul apei, faza apoasă astfel rezultată fiind supusă în continuare unei distilări pentru eliminarea urmelor de alcooli, și apoi unei concentrări. Procedeele de extracție cu solvenți ai acidului fosforic și azotic descrise anterior prezintă în principal trei dezavantaje care au limitat extinderea lor. Acestea sînt:

— extractul apos de acizi este foarte diluat (15% P_2O_5);

— eliminarea alcoolului prin distilarea fazei apoase este periculoasă datorită prezenței acidului azotic;

— distilarea acidului azotic în condițiile procesului supune utilajele unor condiții severe de coroziune.

Toate aceste dezavantaje au determinat pe unii producători să introducă încă o fază de extracție a acidului azotic pentru a se evita distilarea acestuia. În acest sens, Societatea Stamicarbon, de exemplu, a brevetat recent (B.F. 1 410 678) extracția acidului azotic din faza apoasă cu cetone sau esteri, sau (B.P. 1 063 248, 1 082 395, 1 125 720) neutralizarea acizilor în soluția de alcooli folosind amoniac sau alți agenți de neutralizare ca soda sau potasa. Aceste ultime metode prezintă, însă, dezavantajul că îngrășămintele complexe rezultate nu au o solubilitate a P_2O_5 în apă mai mare de 90%.

Procedeul APEX, se afirmă că elimină toate aceste dezavantaje prin neutralizarea extrasului cu amoniac cu formarea de fosfat monoamonic pur, cristalizat, în amestec cu azotat de amoniu. Azotatul de calciu separat la extracție poate fi utilizat ca atare sau transformat cu ajutorul unui curent de amoniac și bioxid de carbon în carbonat de calciu și azotat de amoniu. Ca solvent a fost ales izobutanolul care rezultă ca subprodus în instalațiile de oxosinteză și care în lipsă de utilizări (singurul consumator cunoscut fiind sinteza acidului pantotenic) în cele mai multe situații este valorificat la preț de combustibil.

În Franța se afirmă că izobutanolul care este îndeajuns de inmiscibil cu apa și poate fi regenerat ușor prin distilare azeotropică, se obține la prețul de 82 dolari tona.

Procedeul APEX se bazează pe observația că dacă o soluție de acid fosforic, acid azotic și 8—10% apă în izobutanol este neutralizată cu amoniac la un *p*H de 3,5, atunci se obțin următoarele trei faze separate:

— o fază lichidă de densitate mică, ce se separă la partea superioară și conține în principal izobutanol;

— o fază apoasă de densitate mai mare care este saturată cu azotat de amoniu și conține și mici cantități de fosfat monoamonic;

— o fază solidă conținînd în principal fosfat monoamonic și mici cantități de azotat de amoniu.

Această separare se datorește faptului că izobutanolul este foarte puțin solubil în soluții apoase saturate cu săruri minerale. Procedeul APEX constă de fapt în acidularea rocilor fosfatice cu acid azotic și în trecerea directă a masei de reacție în secția de extracție, unde aceasta este pusă în contact cu izobutanolul. În această secție temperatura masei este menținută la 40°C și se adaugă acesteia acid azotic pentru a ajunge la o concentrație de 2,85% față de izobutanol. Excesul de acid azotic menționat provine din trecerea fosfaților acidulați la o formă insolubilă în apă. Faza organică din extracție conține în principal întreaga cantitate de acizi rezultată din masa de reacție împreună cu mici cantități de azotat de calciu care este eliminat în faza următoare de purificare prin extracție ca o fază apoasă recirculată de la neutralizator-separator. Această fază apoasă conține cea mai mare parte a azotatului de calciu împreună cu azotatul de amoniu rezultat la reciclarea din neutralizator-separator.

Extractul alcoolic purificat este răcit la temperatura de 10°C, și apoi neutralizat cu amoniac la un *p*H de 3,5, în timpul neutralizării temperatura masei de reacție crescînd la circa 40°C. După neutralizare masa de reacție este trecută într-un vas de decantare în care faza organică ușoară este separată pentru a fi reintrodusă la extracție. Faza apoasă mai grea împreună cu faza solidă sînt amestecate, răcite la temperatura de 20°C și filtrate. După filtrare se obține un precipitat ce conține, practic, fosfat monoamonic pur, conținutul în azotat de amoniu fiind de sub 0,3%, iar cel de izobutanol de sub 0,02%.

Precipitatul este spălat cu apă pe filtru, iar apa de spălare împreună cu filtratul sînt folosite împreună pentru spălarea izobutanolului înaintea reintroducerii acestuia la o nouă extracție; pentru eliminarea ultimelor urme de P_2O_5 din izobutanol. După această extracție faza apoasă este reciclată în secția de purificare.

Faza apoasă de la secția de extracție conținînd azotat de calciu și azotat de amoniu este stripată cu izobutanol, și apoi tratată cu bioxid de carbon și amoniac pentru trecerea azotatului de calciu în azotat de amoniu. În condiții normale de operare se afirmă că acest procedeu permite extracția P_2O_5 din rocile fosfatice cu un randament de minimum 98%. În cazul în care azotatul de calciu se valorifică ca atare, oricînd apare avantajoasă reducerea capacității secției de extracție, este posibilă cristalizarea parțială a azotatului de calciu înaintea extracției cu solvenți, cu mențiunea că în această variantă tehnologică randamentul de extracție al P_2O_5 scade la 94%.

Cu modificări mici procedeul APEX poate produce fosfat de calciu prin neutralizare cu calcar în loc de amoniac, sau fosfat de potasiu prin neutralizare cu hidroxid de potasiu, în acest din urmă caz fosfatul fiind obținut în faza apoasă, iar azotatul de potasiu sub formă de precipitat.

Procedeul descris se află în prezent în fază de instalație-pilot cu o capacitate de 160 t/an P_2O_5. La acest pilot în care se lucrează de peste un an, problema prezenței unor impurități insolubile în masa de reacție, care să nu permită obținerea în final a unui P_2O_5 total solubil în apă a fost rezolvată.

Experimentările s-au efectuat cu fosfați marocani calcinați obținîndu-se randamente de 98% pentru P_2O_5, 93% pentru acid azotic și 94% pentru amoniac. Nu există experiență cu privire la utilizarea unor fosfați necalcinați sau de alte proveniențe.

Pentru o tonă de P_2O_5, respectiv 2,37 t N, s-au realizat următoarele consumuri specifice:

Rocă fosfatică	2,92 t
Amoniac	1,64 t
Acid azotic (100%)	5,25 t
Bioxid de carbon	1,23 t
Aburi (13 at)	6,10 t
Energie electrică	420 kWh
Solvent	0,02 t
Apă de proces	5 m^3
Apă de răcire	26 m^3
Manoperă	10 oameni/schimb

Procedeul descris permite obținerea fosfatului monoamonic cristalin avînd compoziția 11,6: 58: 0. Procedeul este însă

suficient de flexibil ca să permită fabricarea oricăror sortimente de îngrăşăminte binare între următoarele limite: 12: 61: 0 şi 30: 20: 0. De asemenea, se pot obţine îngrăşăminte ternare de tipul 17: 17: 17.

În afara îngrăşămintelor, cu ajutorul acestui procedeu folosind alţi agenţi de neutralizare decît amoniacul se pot obţine produse necesare industriei detergenţilor sau fosfaţi de tip furajer.

Întrucît preţul sulfului este acum în scădere, condiţiile actuale de fabricare a îngrăşămintelor complexe prin atac nitric nu mai sînt similare cu cele de acum cinci ani cînd au fost iniţiate cercetările pentru procedeul APEX, aşa încît industrializarea acestui procedeu pentru îngrăşăminte este condiţionată de conjunctura generală de perspectivă cu privire la fabricarea îngrăşămintelor prin atac nitric. În ipoteza că această conjunctură va fi favorabilă se apreciază că procedeul APEX îşi poate găsi aplicaţii alături de alte procedee cu atac nitric întrucît posedă unele originalităţi care îi poate asigura condiţii de competitivitate. În cazul însă în care preţul sulfului va permite întoarcerea industriei de îngrăşăminte cu fosfor la atacul fosforitelor cu acid sulfuric, procedeul APEX neindustrializat încă va avea şanse reduse de industrializare tot aşa cum celelalte procedee cu atac nitric, deja industrializate, vor avea mici şanse de extindere în noi instalaţii. Este poate unul dintre exemplele tot mai frecvente în ultimul timp în industria chimică în care, de la iniţierea cercetării şi pînă la amortizarea cheltuielilor efectuate, condiţiile economice se modifică în asemenea proporţii, încît industrializarea unui procedeu şi, deci, recuperarea cheltuielilor se pune sub semnul întrebării.

Programele de dezvoltare ale uzinelor şi studiul eficienţei economice ale investiţiilor necesare realizării acestora constituie una din preocupările cele mai importante ale conducerilor uzinelor chimice în toată lumea, şi puţini termeni economici au fost analizaţi şi discutaţi în ultimul timp în aşa proporţii, ca cel de „management" sau cel de „strategie industrială". Cercetarea prospectivă, previzională sau explorativă — noţiunile nu se suprapun integral, dar au o mare parte din sfera lor comună — a devenit o necesitate fără de care conducătorul unei întreprinderi este imposibil să ia o hotărîre.

În cele ce urmează se analizează atributele conducătorilor de întreprinderi în legătură cu programele de dezvoltare ale acestora.

În general, se poate afirma că gradul de iniţiativă a conducerii unei întreprinderi se apreciază după modul în care exploatează comercial obţinînd rezultate economice pozitive, progresele ştiinţei. În acest scop, o întreprindere chimică este obligată să investească pentru a dispune de personal calificat şi de echipament adecvat, în următoarele trei compartimente:

— activitatea de cercetare;
— instalaţii de producţie;
— organizarea vînzării şi a întregii activităţi.

Rezultatele cantitative a iniţiativei conducerii unei întreprinderi se măsoară prin volumul cifrei de afaceri anuale. Din acest volum se poate trece la o altă noţiune larg utilizată în ţările industrializate din vestul Europei sub denumirea de factor de rotaţie care este raportul dintre valoarea investiţiei şi valoarea cifrei de afaceri anuale. În industria chimică din ţările amintite factorul de rotaţie este, în general, egal cu unitatea sau sub unu. Un alt indice care reflectă, de asemenea, gradul de raţionalizare şi de progres tehnico-economic al unei întreprinderi îl constituie volumul cifrei de afaceri anuale pe cap de salariat. În R. F. a Germaniei acest indice variază în industria chimică între 60 şi 100 mii mărci în funcţie de structura întreprinderii. Acest indice trebuie utilizat cu prudenţă atunci cînd se compară între ele două întreprinderi diferite, el reflectînd însă foarte corect mersul unei anumite întreprinderi dacă se compară cu valorile aceluiaşi indice în anii anteriori sau cu indicele atins în întreprinderi cu profil identic sau foarte apropiat. În general, acest indice trebuie să crească o dată cu creşterea volumului de investiţii, întrucît în caz contrar eficacitatea oricărei investiţii suplimentare devine nulă.

În cazul firmei Farbwerke Hoechst volumul cifrei de afaceri anuale pe cap de salariat este de 95 000 de mărci corespunzător unei investiţii de circa 105 000 mărci pe cap de salariat faţă de 42 000 mărci investiţii pe cap de salariat şi 43 000 mărci pe cap de salariat cifră de afaceri în urmă cu 11 ani.

Din analiza acestor valori rezultă în mod evident care sînt motivele pentru care se fac în mod continuu instalaţii noi. Este de semnalat faptul că în comparaţie cu celelalte ramuri ale industriei, în industria chimică apar valorile numerice cele mai mari la indicatorii amintiţi.

Obiectivul principal urmărit la realizarea de noi investiţii este creşterea cifrei de afaceri anuale pe cap de salariat. În cadrul studiului programelor de investiţii sarcina conducătorului unei întreprinderi este de a orienta acestea pe căile arătate. Un factor important îl constituie sub această lumină orientarea cercetării date fiind volumul de cheltuieli a acesteia care la o întreprindere cu o cifră de afaceri de un miliard de mărci atinge anual 40—50 milioane pentru o industrie chimică cu profil general, şi 80—100 mil. mărci pentru industriile care prezintă perspective de dezvoltare mai favorabile cum sînt cele de materiale plastice sau de medicamente. Menţinerea unei activităţi creatoare a unor colective ce cheltuiesc anual astfel de sume, un număr îndelungat de ani constituie o responsabilitate pe care numai oamenii de ştiinţă şi cu necesitatea economică a unui conducător de întreprindere sînt capabili să şi-o asume.

În acest domeniu numeroşi autori au încercat să explice prin cifre succesele eforturilor de cercetare şi pînă în prezent nu există o metodologie unică de analiză. La concernul Farbwerke Hoechst se lucrează după cum afirmă însuşi directorul acestui concern, în mod empiric, dar într-un spirit foarte critic la elaborarea datelor necesare determinării elementelor care pot să uşureze luarea deciziei. Din experienţa acumulată s-au desprins elemente interesante pentru orientarea activităţii pe termen lung. Astfel, de exemplu, s-a constatat că în trecut estimările privind volumul cifrelor de afaceri pentru următorii 5—10 ani au fost subestimate în studiile de cercetare a pieţii, datorită faptului că la elaborarea acestora nu au fost luate în considerare rezultatele programelor de cercetare pe termen lung. De asemenea, trebuie avute în vedere în cadrul unor astfel de studii scăderea producţiei sau chiar dispariţia unor produse comercializate.

La stabilirea programului de cercetări trebuie avute în vedere problemele pe care le ridică achiziţionarea sub formă de licenţe a rezultatelor unor cercetări efectuate de terţi. La hotărîrea de a cumpăra sau nu o licenţă în vederea industrializării, conducătorul întreprinderii îşi asumă o mare responsabilitate, întrucît durata de timp la industrializare, precum şi viaţa produselor noi depinde în mare măsură de lucrările efectuate în acest domeniu şi de experienţa avută în acest domeniu de specialiştii întreprinderii.

Studiul pieţelor şi experienţa acumulată în politica de vînzări joacă un rol foarte important în lucrările prospective efectuate la nivelul conducătorului întreprinderii. Din astfel de lucrări pot deriva de multe ori impulsurile decisive pentru noi activităţi, în condiţii în care toate datele acumulate sînt preluate cu mult spirit critic.

O dată nominalizate produsele, procedeele şi capacităţile de producţie pentru noile investiţii, conducerea întreprinderii trebuie să ia decizia evaluării acestora în condiţiile obţinerii unor beneficii maxime. În cadrul acestei acţiuni pot interveni modificări cu privire la capacităţile noilor instalaţii. Este bine cunoscut faptul că an de an costul utilajului, al montajului şi al lucrărilor de construcţii creşte şi ca atare o instalaţie nouă costă pentru aceeaşi capacitate şi procedeu mai scump în prezent decît în urmă cu cinci ani, dar ca urmare a creşterii continue a capacităţii de producţie a noilor instalaţii, investiţia specifică scade.

În R. F. a Germaniei în perioada 1950—1965 după indicii Kölbel-Schulze, salariile s-au triplat, iar costul construcţiilor şi al utilajelor pentru industria chimică s-a dublat. Cu toate acestea investiţia specifică a scăzut după cum urmează:

— în cazul amoniacului considerînd pentru o instalaţie de 100 t/zi investiţia specifică egală cu 100% în 1965 la o instalaţie de 300 t/zi investiţia specifică scade la 60% pentru a atinge în 1968 la o instalaţie de 1000 t/zi 28%;

— la o instalaţie de acid azotic considerînd investiţia specifică pentru o capacitate, de 60 000 t/an — 100% în anul 1951, investiţia specifică a scăzut la 60% în anul 1965 în cazul unei instalaţii de 220 000 t/an şi la 42% în anul 1968 pentru o instalaţie de 360 000 t/an,

— la o instalaţie de piroliză cu o capacitate de 70 000 t/an etilenă considerînd în anul 1962 investiţia specifică de 100%, în anul 1968 la o instalaţie de 250 000 t/an aceasta a scăzut la 67%;

— în cazul instalaţiilor de polietilenă de joasă presiune scăderea investiţiei specifică este şi mai spectaculoasă în sensul că dacă se ia ca bază 100% o instalaţie de 6 000 t/an realizată în 1956, investiţia specifică la o instalaţie de 48 000 t/an realizată în anul 1967 este de numai 32%.

Aceste aspecte complică şi mai mult problema investiţiilor noi întrucît implică asigurarea vînzării producţiei instalaţiilor noi

de capacităţi tot mai mari, responsabilitate ce revine, în final, tot conducătorului întreprinderii.

O altă problemă în care conducătorul întreprinderii trebuie, de asemenea să ia o decizie este dacă noua instalaţie se realizează în regie proprie sau se face apel la o societate de engineering care o livrează la cheie, ţinînd seama de responsabilităţile legate de know-how-ul general şi special al unor utilaje cheie şi de costul acestora. În general, se consideră că o ofertă este avantajoasă numai dacă societatea de engineering ofertantă a fost obligată să reducă preţurile şi echipamentul datorită unor alte oferte concurente.

Partea cea mai critică a unei analize de investiţie constă în determinarea cît mai exactă a eficienţei economiei a acesteia. În acest sens, la determinarea volumului total de investiţii trebuie avute în vedere şi cheltuielile conexe (reţele, drumuri, laboratoare, grupuri sociale), numărul total de salariaţi legat de asigurarea funcţionării noilor instalaţii şi de vînzarea producţiei acesteia, cheltuielile de amortizare, care pentru industria chimică se iau în medie de 20% din valoarea investiţiei anual, preţul de vînzare la care se apreciază că se va putea vinde producţia în următorii 5 ani după punerea în funcţiune, precum şi valoarea cifrei de afaceri anuală şi pe cap de salariat a instalaţiei şi a întregii întreprinderi.

În principiu la această analiză trebuie pornit de la premisa pur teoretică că cifra de afaceri a întreprinderii se menţine în perspectivă constantă fără vreo investiţie suplimentară. În realitate, în ipoteza lipsei de investiţii în continuare, cifra de afaceri scade în perspectivă, ca urmare a reducerii preţurilor de vînzare a produselor chimice.

Experienţa a dovedit că făcînd investiţii continue an de an, se acumulează date suficiente ca valorile de beneficii şi de volum de cifră de afaceri calculate să corespundă frapant cu valorile realizate efectiv.

Toate aceste aspecte se includ în fapt în strategia investiţiilor de întreprinderi, domeniu în care în unle ţări s-a acumulat o experienţă atît de mare, încît în prezent se pot face studii şi investiţii în consecinţă şi în alte ţări decît cele în care se deţine experienţa respectivă.

Reducerea cheltuielilor de proiectare, precum şi reducerea ciclului de proiectare pentru industria chimică constituie o preocupare de bază a majorităţii organizaţiilor de proiectare din ţările puternic industrializate din vestul Europei. În ultimii 30 de ani întreprinderile chimice au recurs tot mai mult la concursul unor organizaţii de proiectare specializate pentru realizarea unor instalaţii noi sau pentru extinderea capacităţii unor instalaţii existente. Beneficiile relativ importante pe care le aduc investiţiile în industria chimică şi perioada relativ redusă în care se amortizează investiţiile în această ramură explică avalanşa de capital spre această ramură industrială şi organizarea corespunzătoare a unui mare număr de organizaţii de proiectare specializate. Este de remarcat faptul că majoritatea organizaţiilor de proiectare s-au înfiinţat în cadrul întreprinderilor constructoare de utilaje care au trecut astfel printr-o largă colaborare de la livrarea unor utilaje individuale la livrarea unor instalaţii complete la care valoarea furniturii creşte cu sume importante aferente serviciilor pe care le oferă organizaţiile de proiectare corespunzătoare.

Serviciile oferite de organizaţiile de proiectare depăşesc cu mult activitatea de proiectare propriu-zisă. În general, organizaţiile de proiectare sînt înglobate în firme de engineering a căror servicii pot fi grupate în şapte categorii de lucrări după cum urmează:

1. Lucrări preliminare
— lucrări de cercetare şi dezvoltare;
— studii de conjunctură economică.
2. Lucrări de Engineering
— proiectare tehnologică (Basic Engineering);
— proiectare constructivă (Detail Engineering).
3. Activitate tehnico-comercială
— achiziţionare de utilaje;
— inspecţii şi controale pe parcursul fabricaţiei utilajelor;
— recepţia şi expedierea utilajelor.
4. Activitate de construcţie şi montaj
— lucrări de amenajare a terenului;
— construcţii metalice subterane şi supraterane;
— montaj instalaţii;
— verificarea mecanică a instalaţiilor.
5. Activităţi legate de exploatarea instalaţiilor
— elaborarea instrucţiunilor de exploatare;
— şcolarizarea personalului de exploatare;
— punerea în funcţiune a instalaţiilor.
6. Activităţi de coordonare
— coordonare generală;
— determinarea şi analizarea permanentă a costurilor;
— planificarea şi urmărirea termenelor de realizare a diferitelor etape de realizare a unor instalaţii.
7. Prestări de servicii speciale
— lucrări premergătoare proiectării;
— elaborarea de oferte;
— lucrări de întreţinere a instalaţiilor;
— asistenţă tehnică după punerea în funcţiune şi predarea instalaţiilor la beneficiari.

Domeniul de activitate principal şi comun al tuturor firmelor de Engineering îl constituie elaborarea şi livrarea „engineering"-ului, adică proiectarea tehnologică şi calculul constructiv al unei instalaţii. Lucrările de engineering se livrează sub formă de desene, fişe tehnice cu date, liste de utilaje şi materiale, schiţe şi scheme, descrieri şi instrucţiuni. În organizaţiile de proiectare din S.U.A. există trei noţiuni deosebite legate de volumul acestor lucrări, şi anume: „Engineering complet", „Basic Engineering" şi „Detail Engineering".

„Basic Engineering" cuprinde proiectarea tehnologică, iar „Detail Engineering" cuprinde desenele de execuţie întocmite pe baza proiectării tehnologice.

În mod detaliat se apreciază că furnitura de Engineering trebuie să cuprindă următoarele lucrări:

— schema tehnologică cu borderoul de conducte şi armături, precum şi cu borderoul de utilaje;
— planurile de montaj, fundaţii şi platforme;
— borderouri de aparate şi maşini de fabricaţie curentă cu fişe tehnice pentru comandarea acestora, precum şi cu desene de execuţie pentru aparatul unicat;
— desene izometrice pentru conducte;
— poziţia şi specificaţia aparatelor şi maşinilor ce trebuie izolate;
— fişe cu date privind montarea maşinilor şi utilajelor pe fundaţii, precum şi fişe cu date privind vopsirea acestora;
— schemele circuitelor de reglare şi control;
— fişe cu date pentru fiecare circuit de reglare;
— lista valorilor ce trebuie măsurate;
— schema legăturilor electrice;
— schema de blocare a instalaţiei de siguranţe de alarmă;
— schema reţelelor de distribuţie pneumatică şi electrică;
— borderoul de electromontare;
— propuneri pentru montarea motoarelor, comutatoarelor, cablurilor de distribuţie etc.;
— propuneri pentru iluminarea instalaţiei;
— descrierea tehnologiei;
— instrucţiuni de pornire, funcţionare şi oprire a instalaţiei.

În activitatea de engineering, ca de altfel în majoritatea întreprinderilor care prestează servicii, ponderea cea mai mare a cheltuielilor o reprezintă salariile care ating între 70 şi 85% din totalul cheltuielilor anuale, restul cheltuielilor ca organizare a vînzării, călătorii, reclame, cheltuieli de multiplicare, poştă, telefoane etc., nereprezentînd mai mult de 15—30% din totalul cheltuielilor anuale ale acestor organizaţii.

În afara lucrărilor care se pot vinde, în cadrul organizaţiilor de proiectare se efectuează şi o serie de lucrări care deşi sînt absolut necesare nu se pot valorifica direct şi ca atare, trebuie suportate în cadrul cheltuielilor generale ale organizaţiei respective. Aceste lucrări denumite cu termenul general de proiect, cuprind toate lucrările pregătitoare necesare pentru întocmirea unei oferte pentru o instalaţie bazată pe o anumită tehnologie pentru anumite capacităţi de producţie. În fapt, toate aceste lucrări constituie un anteproiect foarte amănunţit, care consumă un mare volum de ore de muncă.

Reducerea cheltuielilor în activitatea de proiectare se poate realiza prin următoarele mijloace:

— îmbunătăţirea metodelor de lucru adoptînd metode organizatorice care reduc timpul de lucru;
— introducerea pe scară largă a standardizării.

În general, majoritatea organizaţiilor de proiectare s-au specializat la un număr limitat de instalaţiii, situaţie în care se creează posibilitatea de refolosire a unor soluţii sau date anterioare.

Volumul cel mai important de ore se consumă la elaborarea proiectului tehnologic, aşa încît pentru o anumită instalaţie o dată elaborat acest proiect, pentru o anumită capacitate se poate trece, cu un volum redus de ore de modificare la elaborarea proiectului tehnologic pentru o instalaţie similară de o altă capacitate.

În general, organizaţiile de proiectare bine organizate dispun de toate datele necesare pentru întocmirea de oferte pentru un anumit procedeu la capacităţi diferite înainte de a găsi cumpărători. La elaborarea documentaţiilor necesare unor astfel de anteproiecte se elaborează tehnologia pe faze şi se tipizează capacităţile de producţie pe fiecare fază. După ce se face o analiză economică a volumului investiţiilor, a cheltuielilor de fabricaţie şi a fondului de rulment necesar, se trece la oferirea unor instalaţii standard care prezintă interes din punct de vedere economic.

Activitatea de standardizare în organizaţiile de proiectare prezintă aspecte multiple:

— o primă grupă de norme o constituie cea a metodelor de calcul pentru dimensionarea utilajelor;

— o a doua grupă o constituie standardizarea de scheme de instalaţii pe faze de fabricaţie;

— cea de-a treia grupă o constituie standardizarea de utilaje pe game de tipodimensiuni.

La unele organizaţii de proiectare din S.U.A. se practică în mod curent standardizarea secţiilor de fabricaţie pentru o anumită capacitate la care, printr-o operaţie ce consumă un număr relativ redus de ore de proiectare, se poate trece la o altă capacitate de producţie numai prin creşterea capacităţii unora din utilajele secţiei care au fost dimensionate la limită în instalaţia standard. Acest mod permite, în anumite limite bineînţeles, să se treacă în mod operativ şi cu cheltuieli mici de la o capacitate la alta fără să fie necesară reanalizarea concepţiei întregii instalaţii. Existenţa unor instalaţii standardizate din punctul de vedere al schemei tehnologice şi al capacităţii de producţie nu scuteşte elaborarea pentru fiecare beneficiar în parte a unor scheme izometrice pentru conducte, a schemelor de aparate de măsură şi reglaj şi a proiectelor de montaj care trebuie adaptate condiţiilor locale ale beneficiarilor.

Economia de ore de proiectare este, de asemenea, importantă şi în cazul utilizării unor metode normalizate de calcul, întrucît în afara reducerii efective de timp de calcul se realizează şi o reducere a timpului de verificare a proiectului.

Standardizarea utilajelor complete reduce timpul de proiectare a acestora numai la completarea unor fişe în care se indică simbolul aparatului ales din seria tipizată, în concordanţă cu caracteristicile funcţionale ce au fost determinate pe baza datelor tehnologice, cu metodele de calcul standard menţionate.

Tot pe bază de forme constructive şi mărimi tipizate se aleg conductele şi armăturile.

Din experienţa firmelor de Engineering rezultă că utilizarea de utilaje şi armături tipizate se reduc nu numai cheltuielile legate de proiectarea acestora, ci şi alte activităţi a acestor firme. Întrucît prin standardizare se restrînge varietatea tipodimensiunilor fiecărui tip constructiv, cerinţele pentru fiecare tipodimensiune sporesc, aşa încît achiziţionarea acestora, respectiv orele necesare pentru efectuarea fiecărei comenzi se reduc. În plus există posibilitatea reducerii preţului de achiziţie ca efect al sporirii mărimii seriei de producţie.

De asemenea, este de subliniat faptul că pe această cale se realizează şi o reducere a cheltuielilor de control la furnizor, întrucît produsele de serie, spre deosebire de cele unicat, se lucrează conform unor norme bine precizate şi cu un control riguros caracteristic producţiei de serie.

Perfecţionările organizatorice aduse activităţii de cercetare în ultimii ani pe plan mondial sînt determinate de dezvoltarea deosebit de rapidă a producţiei de bunuri materiale şi de necesitatea asigurării unei eficienţe economice corespunzătoare acestei activităţi.

Trebuie subliniat faptul că în acest domeniu de activitate, complexitatea problemelor ce trebuie rezolvate creşte an de an şi o dată cu aceasta şi costul cercetării aşa încît neluarea în considerare pe parcursul desfăşurării acesteia a tuturor factorilor ce condiţionează obţinerea beneficiilor scontate poate să ducă la efecte economice deosebit de grave asupra întreprinderii sau concernului care s-a angajat în rezolvarea problemei respective.

În majoritatea ţărilor dezvoltate pentru a i se asigura o finalitate certă, activitatea de cercetare este integrată într-o activitate mult mai largă care începe cu naşterea ideii şi se încheie cu aplicarea acesteia în practica industrială, activitate cunoscută sub denumirea de cercetare şi dezvoltare, (Research and Development).

Întrucît această activitate cuprinde o serie de faze a căror denumiri au deveni în ultimul timp consacrate, dar a căror conţinut nu este îndeajuns de cunoscut este necesară definirea acestora în ordinea în care se succed.

Prima fază în această acţiune complexă o constituie ideea, respectiv ce anume ar trebui cercetat. În general, ideile sau temele de cercetare sînt generate de unul din următoarele obiective:

— realizarea unor produse noi menite să mărească volumul vînzărilor şi al beneficiilor întreprinderii;

— realizarea de beneficii mai mari pentru produsele de fabricaţie curentă prin adoptarea unor procedee noi;

— realizarea de beneficii suplimentare ca efect al îmbunătăţirii calităţii sau performanţelor produse;

— necesitatea reducerii poluării mediului înconjurător.

Temele de cercetare izvorăsc din studierea proceselor tehnologice utilizate în fabricaţia curentă, precum şi din studierea cerinţelor pieţii.

Propunerile de teme pot veni de la oamenii cu preocupări din cele mai diferite din cadrul unei întreprinderi ca urmare a campaniei de promovare a propunerilor pe care trebuie să o desfăşoare conducerea întreprinderii. În cadrul acestei campanii inginerii nu trebuie să abdice chiar dacă se tem că propunerile lor nu vor fi primite favorabil. Practica a dovedit că dacă o idee este destul de bună şi proponentul destul de perseverent, ea are toate şansele de a fi adoptată. Dintre toate temele propuse cele mai valoroase sînt acelea care pot servi sub o formă sau alta la dezvoltarea producţiei. Cea de-a doua fază în cadrul acestui flux, şi prima care implică cheltuieli materiale este cercetarea explorativă. Deşi este cea mai ieftină fază de cercetare, ea ocupă din punctul de vedere al responsabilităţii reuşitei, ponderea cea mai importantă, întrucît în cadrul acestei faze, trebuie cules cel mai mare număr de informaţii posibile pentru ca, pentru prima fază — ideea — sau ce trebuie cercetat, — să se stabilească modul de rezolvare sau — cum trebuie cercetat. Culegerea de informaţii şi interpretarea acestora pentru a propune modul de rezolvare al temei pînă la finalizarea ei implică concursul celor mai eruditi şi experimentaţi cercetători şi economişti. În cadrul acestei faze trebuie determinate pe baza tuturor lucrărilor anterioare realizate pe plan mondial, nu numai modul cel mai economic de rezolvare a temei, respectiv cheltuieli minime de cercetare, ci şi efortul de invenstiţii pentru realizarea procedeului sau produsului nou urmărit, eficienţa economică a acesteia, evoluţia pieţii în următorii 5—10 ani din punctul de vedere al volumului cererilor şi al nivelului preţurilor, într-un cuvînt tot ce trebuie să asigure condiţiile obţinerii de beneficii maxime pentru sumele cheltuite, precum şi estimarea acestora. După încheierea acestei faze, conducerea întreprinderii avizează concluziile fiecărei teme. Acest aviz implică o responsabilitate deosebită întrucît pe baza lui încep sau nu cheltuielile cu ponderea cea mai importantă în volumul total de cheltuieli al unei teme, şi anume cercetarea experimentală. Avizarea fiecărei teme implică decizii privind atît valoarea absolută a temei propuse şi alegerea variantei celei mai avantajoase de rezolvare, cît şi valoarea relativă a unei teme în comparaţie cu altele, pentru a alege temele ce prezintă eficienţa cea mai mare.

Deciziile ce se pot lua în legătură cu fiecare temă pot fi de trei feluri, şi anume:

— se continuă cercetarea;

— se opreşte cercetarea;

— este necesară culegerea de noi informaţii.

Decizia de continuare a cercetării implică cea mai mare responsabilitate întrucît aceasta este faza la care s-a cheltuit cel mai puţin şi se obţin practic toate informaţiile cu privire la eficienţa lucrării. Decizia de oprire a cercetării implică mai puţină responsabilitate, dar există riscul opririi unei teme insuficient studiate la care se hotărăşte oprirea lucrării în timp ce o altă întreprindere concurentă deţinînd informaţii mai complete o atacă obţinînd beneficii mari.

Cea de-a treia decizie, de completare a lucrării prin culegere de noi informaţii, implică, de asemenea, multă responsabilitate, datorită atît faptului că unele informaţii suplimentare pot fi costisitoare, cît şi datorită faptului că decalajul de timp ce se creează printr-o astfel de decizie poate pune întreprinderea în situaţia de a industrializa produsul sau procedeul preconizat cu o întîrziere în comparaţie cu alte întreprinderi.

Faza a treia din cadrul activităţii de cercetare — dezvoltare este cea a cercetării experimentale, care implică cheltuieli mari. În paralel cu lucrările propriu-zise axate pe realizarea procedeului sau produsului în interiorul limitelor de cheltuieli previzionate în faza anterioară, activitatea de culegere de informaţii trebuie continuată, întrucît există riscul ca, fie progresele ştiinţei, fie evoluţia conjuncturii economice să intervină cu un element nou care să modifice concluziile fazei de cercetare explorativă în aşa măsură, încît să pericliteze rezultatele economice scontate iniţial.

Concluziile ce se desprind la încheierea fazei de cercetare experimentală trebuie, de asemenea, avizate de către conducerea întreprinderii, deciziile ce se pot lua, fiind ca şi în cazul anterior de trei feluri, în sensul următor:

— se trece la o fază de proiectare;
— se opreşte lucrarea;
— se completează lucrarea cu noi soluţii sau variante mai economice.

Celelalte faze ale procesului de cercetare şi dezvoltare, şi anume proiectarea, automatizarea şi optimizarea procedeelor depăşesc obiectivul propus iniţial, şi anume de a se examina etapele cercetării.

În general, în statele industrializate, cercetările se axează în ultimii ani în măsură tot mai mare spre cercetări aplicate, sumele acordate de către organizaţiile de stat marcînd pentru cercetările fundamentale indici de creştere mai mici în prezent decît în anii anteriori. Astfel, în S.U.A. costul activităţii de cercetare şi dezvoltare va reprezenta în anul 1970 numai 2,7% din venitul naţional faţă de 2,8% în anul 1969 şi de 3% în anul 1968.

Sumele totale cheltuite de către stat în S.U.A. pentru cercetare, dezvoltare, cresc de la 225,3 mil. dolari în 1969, la 235,7 mil. dolari în 1970.

În timp ce cheltuielile legate de cercetare şi dezvoltare ale industriei au crescut de la 9,1 miliarde dolari în 1969 la 9,4 miliarde dolari în 1970.

Cheltuielile afectate activităţii de cercetare şi dezvoltare din industria chimică, exprimate în milioane dolari la principalele societăţi, pe perioada anilor 1966—1970 sînt indicate în tabela ce urmează:

	1966	1967	1968	1969	1970
Air Products	4,5	5	5	5	5,5
Air Reduction	12	12,8	12	11	>11
Alied Chemical	31,0	28,0	30,0	31	>31
American Cyanamid	43,1	43,1	42,9	44,9	46,0
Celanese	33	39	42	48	>53
Diamond	8,6	9,1	9,3	10,1	11
Dow Chemical	70	75	84	86	>86
Du Pont	110	110	250	250	—
F M C	—	—	10	11	12
G A F	11,5	12,4	12,3	13	>13
W. R. Grace	17,6	19,5	19,4	22,3	23,1
Hercules	20,8	21,5	23,3	23,2	23
Monsanto	76	84,2	86,3	101,5	<101
Stauffer	10,1	12,2	12,5	12	13
Union Carbide	77,0	85,3	82,7	77	80

Costul cercetărilor pe cap de cercetător creşte continuu de la an la an ca urmare a necesităţii abordării unor probleme din ce în ce mai complexe, care implică folosirea unor mijloace de investigare tot mai costisitoare. În industria chimică din S.U.A., costul cercetării şi dezvoltării pe cap de cercetător, exprimat în mii de dolari anual a crescut de la 29 în anul 1960 la 37 în anul 1965, pentru a atinge 50 în anul 1970. Cu toate că cheltuielile de cercetare şi dezvoltare au crescut în industria chimică din S.U.A. în valori absolute de la 540 mil. dolari în 1960 la 900 mil. dolari în anul 1970, costul activităţii de cercetare şi dezvoltare în industria chimică exprimat în procente din valoarea vînzărilor scade continuu. Astfel, în timp ce în anul 1960 aceste cheltuieli reprezentau 4,7 din valoarea vînzărilor industriei chimice, în anul 1965 ele au scăzut la 3,7%, iar în anul 1970 la 3,4%.

Într-un ritm similar au scăzut şi numărul de cercetători şi ingineri afectaţi acestei activităţi raportaţi la o mie de salariaţi. Astfel, în industria chimică din S.U.A. numărul acestora a scăzut de la 46 la mia de salariaţi în anul 1960 la 38 în anul 1965 şi, respectiv, la 32 în anul 1970.

★ ★ ★

Industria chimică a Poloniei este ramura din întreaga industrie, care a înregistrat cea mai mare dezvoltare. Ritmul de creştere a investiţiilor a atins începînd din anul 1965, 14% anual faţă de 9% pe întreaga industrie. Beneficiarul acestor investiţii a fost industria îngrăşămintelor cu azot şi fosfor. În ultima vreme capacităţile de producţie pentru azot au crescut simţitor. Recent, în cadrul Complexului de la Pulawy, care va produce zilnic 3 000 t azot, a fost dată în funcţiune fabrica de uree şi azotat de amoniu. O altă unitate asemănătoare este în construcţie la Wloclawek. În acest an producţia de îngrăşăminte cu azot va fi de 1 mil. t N, adică dublu faţă de anul 1965.

Producţia de îngrăşăminte cu fosfor s-a dezvoltat, de asemenea, foarte rapid. La Tarnobrezeg şi Gdansk au fost construite noi fabrici pentru obţinerea îngrăşămintelor ternare, iar alta este în construcţie la Police care urmează să producă 400 000 t/an îngrăşăminte binare. Alte două unităţi au fost modernizate.

O a doua ramură a industriei chimice care s-a dezvoltat simţitor în cincinalul 1965—1970, au fost fibrele sintetice. Astfel, la Torun şi Lods s-au construit fabrici pentru obţinerea fibrelor poliesterice după licenţa ICI, respectiv acrilonitrilice după metoda Courtanld.

De asemenea, s-au pus la punct în instalaţie-pilot, un procedeu propriu pentru fabricarea poliuretanilor.

În anul 1969 producţia de fibre sintetice a ajuns la 48 000 t. O dezvoltare spectaculoasă a înregistrat industria sulfului, Polonia fiind printre marile ţări producătoare din lume. Materia primă este prelucrată după o metodă pusă la punct în această ţară.

Rafinăria şi Complexul petrochimic de la Plock, date de curînd în producţie, împreună cu alte unităţi existente prelucrează anual 6 mil. t petrol brut. Un al doilea complex este în construcţie la Blachownia — Kedzierzyn. Petrolul necesar se aduce din U.R.S.S. printr-o conductă.

În ceea ce priveşte exportul produsele farmaceutice, şi în special antibioticele, ocupă primul loc. O serie de patente au fost vîndute, ca, de exemplu, cel privind metoda de difuziune a eritromicinei din soluţiile de după fermentaţie, cu obţinerea axtetraciclinei şi a produsului binazin, medicament folosit în tratamentul hipertensiunii.

★

Societatea Stamicarbon construieşte în S.U.A. o fabrică care va produce anual 35 000 t polietilenă de densitate mare după metoda compact pusă la punct de DSM.

Darea în funcţiune este prevăzută pentru începutul anului 1972.

★

Producţia de materiale plastice şi răşini sintetice în U.R.S.S. s-a dublat în planul cincinal în curs, ajungînd la 1,45 mil. t. În continuare fabricarea acestor produse este prevăzut a se dezvolta, prin construirea de noi uzine, urmînd a se ajunge în anul 1980 la 3 mil. t.

Instalaţiile se vor importa, în special din R. D. Germană, Italia, Anglia, Republica Federală a Germaniei, Olanda, şi vor fi dintre cele mai moderne.

★

Societatea Lurgi a obţinut licenţa firmei Norsk-Hydro privind procedeul de fabricare a îngrăşămintelor complexe prin atac nitric, precum şi a altor produse studiate şi patentate de firma norvegiană.

În Spania, Societatea Lurgi urmează să construiască o fabrică de îngrăşăminte pe baza procedeului cumpărat.

★

Capacitatea globală a industriei japoneze de PVC va creşte pînă în anul 1972 cu 38% ajungînd la 1,56 mil. t/an. Pînă la acea dată se vor realiza două unităţi noi, de capacităţi mari, iar alte 15 se vor extinde.

★

În Olanda, în cadrul complexului chimic pe care DSM îl are situat între Geleen şi Beek, a început construcţia unei secţii pentru fabricarea acetoncianhidrinei. Aceasta va avea o capacitate de producţie iniţială de 3 000 t/an, urmînd a se extinde ulterior.

Acetoncianhidrina se va utiliza la obţinerea răşinilor metacrilice. Instalaţia este amplasată lîngă fabrica de acrilonitril care s-a extins în anul 1969 la 90 000 t/an. Acidul cianhidric rezultat aici ca deşeu este folosit ca materie primă pentru fabricarea acetoncianhidrinei.

Ingineria este asigurată de Societatea Rohm-Haas, iar darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1971.

★

În Jugoslavia la Koper a fost dată în producţie prima linie a fabricii de esteri ftalici, care are o producţie anuală de 7 000 t. Într-un

prim stadiu se obţin plastifianţi de tipul dibutilftalaţi. Cînd instalaţia va fi completă, se vor fabrica şi alţi plastifianţi, ca, de exemplu, diizoetilftalaţi.

★

În partea de răsărit a Uniunii Sovietice în apropierea portului Nakhoda se va construi în perioada 1970—1975 un complex petrochimic de primă mărime. Această regiune va cunoaşte o dezvoltare intensivă şi de aceea necesarul de produse chimice şi petrochimice va creşte cu mult mai repede decît în alte regiuni.
Complexul va fi alimentat cu petrol printr-o conductă de la Vladivostock, centru care la rîndul său e un mare consumator de produse chimice.
Un al doilea combinat se va construi doi ani mai tîrziu în estul asiatic al Uniunii Sovietice şi va folosi huila din Siberia.
Uniunea Sovietică construieşte cu ajutorul tehnic al unor întreprinderi specializate din Polonia, trei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate zilnică de 1$\frac{1}{2}$100 t fiecare. Echipamentul va fi livrat în anul 1970, darea în funcţiune fiind planificată pentru anul 1971. Cele trei unităţi vor lucra după procedeul Dorr-Oliver.

★

În Iugoslavia la Sabac a fost dat în producţie complexul de îngrăşăminte Zorka, construit în colaborare cu un grup de firme franceze, marcînd producţia la scară industrială a acidului fosforic şi a îngrăşămintelor complexe.
Acesta a costat 50 mil. franci francezi şi va produce zilnic 900 t îngrăşăminte complexe care vor contribui substanţial la dezvoltarea agriculturii în Serbia.

★

Industria chimică a Poloniei a realizat în cursul ultimilor ani o dezvoltare spectaculoasă. Ea este pe cale să depăşească unele ţări europene industrializate.
Producţia principalelor produse s-a dezvoltat astfel:

	în 1 000 t		
	1960	1967	1970
Sulf (100% S)	26,2	717	1 000
Acid sulfuric M. H.	685	1,213	2 080
Hidroxid de sodiu	533	614	775
Îngrăşăminte cu azot (N)	270	462	1 180
Îugrăşăminte cu fosfor (P_2O_5)	207	380	720
Fibre sintetice	7,8	36,1	63,8
Coloranţi	9,8	17,2	26,8
Cauciuc sintetic şi latex	20,4	40,1	80,0

★

În R. P. Polonă anul 1970 reprezintă o cotitură importantă în ceea ce priveşte producţia de materiale plastice pentru construcţii. În cincinalul ce urmează 1971—1975 se vor crea toate condiţiile ca la sfîrşitul intervalului să se producă 250 000 t de diverse obiecte necesare în această industrie. Acest lucru va fi posibil, datorită intensificării producţiei, modernizării întreprinderilor existente, precum şi creerii unor noi capacităţi mari.
O dezvoltare mare o va cunoaşte şi producţia materialelor plastice necesare finisărilor, existente deja în fabricaţie.
Dezvoltarea intensivă a materialelor plastice va duce în curînd la un consum pe cap de locuitor de 10 kg.

★

În Republica Federală a Germaniei se construieşte în cadrul uzinei de la Saarberg o instalaţie ce va produce anual 15 000 t anhidridă trimelitică după un un procedeu pus la punct de Bergwerksverhand. Acesta constă în oxidarea continuă a pseudocumenului cu acid azotic la acid trimelitic, care apoi e convertit în anhidridă.

★

În U.R.S.S. a început să producă Complexul de îngrăşăminte de la Nevinnomysk — RSFSR construit cu ajutorul firmei Didier. Acesta va produce anual 460 000 t îngrăşăminte după procedeul Stamicarbon, sortimentul de bază fiind 17—17—17.
De asemenea, a fost dată în producţie în ianuarie 1970 şi fabrica de acid fosforic de la Almalyk.

★

În Franţa Societatea Kodak construieşte la Chalon-sur Saone o uzină pentru fabricarea produselor chimice de sinteză.
Ingineria instalaţiei este asigurată de firma Heurtey. Ca materiale de construcţie se vor folosi în exclusivitate oţelurile speciale, sticla şi oţelurile emailate. Darea în folosinţă este planificată pentru vara anului 1971.

★

Combinatul chimic Borsod din R. P. Ungară a încheiat un acord de colaborare cu o firmă specializată din Austria, privind stabilizanţii chimici.
Combinatul din Borsod a pus la punct şi industrializat, în ultimii ani, tehnologia de fabricare a multor stabilizatori folosiţi în industria materialelor plastice. Proprietatea industrială a acestor produse este protejată de o serie de brevete.
Firma austriacă este specializată în fabricarea stabilizatorilor anorganici. Profilul de producţie a celor două firme se va completa reciproc.
Contractul prevede ca cei doi parteneri să-şi satisfacă reciproc necesarul, precum să participe împreună la vînzări către terţ.

★

În Japonia, două fabrici pentru obţinerea acrilonitrilului, construiesc secţii auxiliare în vederea recuperării sulfatului de amoniu produs secundar, din vaporii umezi reducîndu-se astfel simţitor poluarea atmosferei.
Ambele instalaţii vor lucra după procedeul Badger. Prima situată la Osaka va avea o capacitate de 100 t/zi sulfat de amoniu şi va produce la jumătatea anului 1970. Cea de-a doua unitate se realizează la Chiba şi are o capacitate de 250 t/zi.

★

În Japonia se construieşte cea de-a doua fabrică pentru producerea anhidridei maleice. Aceasta se va realiza cu ajutorul şi după procedeul firmei germane BASF.
Ca materie primă se va utiliza fracţiunea C_4. Darea în funcţiune a acestei instalaţii este prevăzută pentru anul 1973, producţia totală ajungînd astfel la 62 000 t faţă de 23 000 t în 1969.

★

În S.U.A. la Groton societatea Pfizer construieşte o fabrică pentru obţinerea sorbitolului cristalin şi extinde instalaţia existentă de sorbitol lichid. Ambele instalaţii vor fi gata în anul 1971. Capacitatea nu a fost publicată, se spune numai că producţia va creşte anual cu mai mult de 10%.

★

În India va începe la sfîrşitul anului 1970 construcţia unui mare combinat de îngrăşăminte care va costa 110 mil. dolari şi va fi realizat cu ajutorul tehnic din S.U.A. şi Anglia.
Fabrica de amoniac şi uree vor fi amplasate la Kalol, iar instalaţia de granulare a îngrăşămintelor complexe în portul Kandla.
Producţia anuală va fi de 800 000 t îngrăşăminte complexe foarte concentrate.

★

În Republica Federală a Germaniei la Stade a început construirea unei fabrici ce va produce iniţial peste 6 500 t/an metilceluloză.
Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1972.
Soda caustică şi clorura de metil materiile prime pentru metilceluloză se vor obţine în instalaţiile construite în cadrul aceluiaşi complex şi care vor produce la sfîrşitul anului 1971.
Întregul grup de la Stade va costa 100 mil. dolari.

★

De curînd a fost dată în funcţiune fabrica de percloretilenă de la Pittsburg — S.U.A., una dintre cele mai mari de acest fel, fără a fi publicată capacitatea acesteia.
Investiţiile au ajuns la 10 mil. dolari.

★

În Grecia se construieşte, cu ajutorul tehnic al unor firme specializate din S.U.A. o fabrică ce va produce zilnic 4,8 t fibre poliesterice.
Investiţiile sînt de 6 mil. dolari. Producţia va începe în septembrie 1971.

★

La Odessa — Texas se construieşte o fabrică ce va produce anual 4 500 t dimetilesterii acidului succinic şi adipic.
Producţia planificată a început la mijlocul anului 1970.
Produsele rezultate se vor folosi la obţinerea plastifianţilor, solvenţilor şi ca intermediari în industria chimică.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Studii de rezonanţă magnetică nucleară asupra solvatării ionice în răşini schimbătoare de ioni. I. Cationiţi sulfonaţi. Au fost efectuate studii de spectre R.M.N. asupra unor cationiţi cu reticulare X_1-X_{16}, în forma H^+ Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Co^+ şi NH_4^+. Valorile deplasărilor chimice au fost, practic, egale cu cele găsite în soluţiile apoase corespunzătoare. Dependenţa de temperatură a deplasărilor chimice ca şi numerele de hidratare ale ionilor respectivi manifestă, de asemenea, aceeaşi tendinţă. Din comportări s-a tras, deci, concluzia că ionii în fază răşină se comportă ca soluţii de electroliţi tari, ceea ce este în concordanţă cu modelul de gel de polielectrolit pentru răşini schimbătoare de ioni.

Gongh, T. E., Sharma, H. D. şi Subramanian, N., Can. J. Chem., **48**, nr. 6, mart. 1970, p. 917–923.

Echilibre de fază în sistemul dimetiltereftalat-metanol-apă. Pentru sistemul dimetiltereftalat-metanol-apă, de deosebită importanţă în industria organică, se determină echilibrele de faze pentru sistemele solid-lichid şi lichid-lichid. Se măsoară solubilitatea dimetiltereftalatului în metanol-apă de la 50 la 140,5°C (temperatura de topire a dimetiltereftalatului), la conţinuturi în metanol de la 0 la 74,6% gr.

Echilibrul lichid-lichid, pentru acelaşi interval de concentraţie a metanolului este studiat între 115 şi 180°C.

Se dau diagramele ternare corespunzătoare şi se determină parametrii critici ai echilibrului lichid-lichid (122,0°C, $N_{DMT} = 0{,}105$, $N_{MeOH} = 0{,}281$; 130,7°C, $N_{DMT} = 0{,}085$, $N_{MeOH} = 0{,}247$; 174,5°C, $N_{DMT} = 0{,}089$, $N_{MeOH} = 0{,}150$).

Prianikova, R. O. şi Efremova, G. D.; J. Fiz. Him., **44**, nr. 3 martie 1970, p. 676–679.

Studiul azeotropiei amestecurilor binare cu ajutorul aparaturii de cromatografie de gaze. În ultimii ani în domeniul cercetării echilibrelor de fază s-au folosit cu succes metodele cromatografiei de gaz-lichid.

Se prezintă o semimicrometodă de studiere a azeotropilor amestecurilor binare (benzen-dioxan, cloroform-tetraclorură de carbon, benzen-alcool izopropilic, acetonă-cloroform *n*-heptan-alcool butilic etc.).

Se descriu fenomenele care au loc la evaporare continuă în regim izotermic (± 0,2°C) a probelor de amestecuri binare (0,1–1,0 ml) în curent de gaz în coloană cromatografică (l = 2 m, d = 4 mm) folosind ca umplutură substanţe cu capacitate de adsorbţie mică (pulbere metalică de Mg – 0,15–0,25 mm, pilitură de oţel inoxidabil, pilitură de fluoroplaste).

La evaporarea continuă în coloana cromatografică a amestecurilor binare s-a observat o separare în vapori în echilibru cu proba iniţială şi în vaporii componentului mai puţin volatil al amestecului.

Kiva, V. N., Serafimov, L. A., Pariiciuk, L. V. şi Suşko P. Ş., J. Prikl. Him., **43**, nr. 4, apr. 1970, p. 904–905.

Un model cinetic pentru descompunerea unui solid cu formare de produşi gazoşi. Este prezentat un model cu nucleu intern netransformat pentru descompunerea unui solid în alt solid şi un gaz după reacţia reversibilă:

$$aA_{(solid)} \rightleftarrows bB_{(solid)} + G_{(gaz)}$$

în care viteza procesului este controlată de un proces de difuziune a produsului gazos prin stratul de produs solid. Tratarea analitică a modelului este dată pentru particule de formă regulată, laminată şi sferică, ale căror mărimi variază în funcţie de înaintarea reacţiei. Sînt date ordinul aparent şi energia de activare a procesului, primul variind cu reacţia, iar a doua fiind constantă.

Modelul teoretic a fost aplicat la deshidratarea acidului ortoboric la acid metaboric.

Tartarelli, R. şi Morelli, F. Ing. Chim. Ital, **6**, nr. 5, mai 1970, p. 89–93.

Cinetica şi mecanismul deshidratării alcoolilor pe catalizatori de oxid de aluminiu. În articol sînt prezentate exemple de deshidratare a alcoolilor, cale pentru obţinerea de alchene. După menţionarea concepţiilor existente pînă în prezent asupra mecanismului şi cinetica de reacţie, autorii prezintă o discuţie a rezultatelor proprii referitoare la mecanismul şi cinetica deshidratării izopropanolului. Pe bază de rezultate proprii comparate cu indicaţii din literatură, reiese că pentru reacţia de deshidratare a alcoolilor la alchene pe catalizatori de oxid de aluminiu, grupele hidroxil superficiale sînt o condiţie necesară, dar nu suficientă, de asemenea şi prezenţa unor centri acizi Lewis este o condiţie necesară, dar nu suficientă. Ecuaţia cinetică necesită un mecanism cu două centre. Formele chimiosorbite nu contrazic aceste afirmaţii.

Lucrarea are 47 trimiteri bibliografice.

Steinberg, R. H., Glietsch. I., Lusky, H., Bremer H., Steinberg, R. A., Glietsch, S., Lusky, H., Werner U. şi Wendlandt, K. D., Z. Chem., **10**, nr. 5, mai 1970, p. 161–167

Un nou catalizator rezistent la eroziune pentru procesul de oxidare a gazului metan pînă la formaldehidă în strat fluidizat. A fost experimentat un nou catalizator pe bază de silicat de aluminiu pentru procesul de oxidare a gazului metan pînă la formaldehidă. Catalizatorul, caracterizat printr-o activitate ridicată şi o mare stabilitate la eroziunea mecanică, reprezintă un silicat de aluminiu (cu circa 11,8–12% Al_2O_3), avînd un diametru mediu al particulelor de 0,75 mm şi o structură microporoasă, cu raza predominantă a porilor de 25 Å. Activarea catalizatorului se efectuează prin tratarea acestuia cu o soluţie clorhidrică de clorură ferică, urmată de uscare şi calcinare în strat fluidizat.

Averbuh, A. I., Zinina, E. M. şi Muhlenov, I. P., Izv., Vîşşih Ucebnih Zavédénii, Him. i Him. Tehnologhia, **13**, nr. 3, 1970, p. 376–379.

Activitatea catalitică a catalizatorilor micşti de platină-paladiu. S-au studiat catalizatorii micşti de Pt – Pd pe suport (silicagel) în reacţia de oxidare a gazelor sulfuroase. S-au folosit drept catalizatori ($Pt_{\alpha=4,6\cdot10^{-3}}$) + Pd, ($Pt_{\alpha=9,6\cdot10^{-3}}$) + Pd şi ($Pd_{\alpha=4,6\cdot10^{-3}}$) + Pt, unde metalul din paranteză reprezintă componentul constant, celălalt pe cel variabil, iar α – gradul de acoperire a suprafeţei suportului de către atomii de catalizator.

Pentru primii doi s-au efectuat studii la 300, 350 şi 400°C, iar pentru ultimul la 450 şi 500°C.

Comportarea catalizatorilor micşti la adăugarea componentului mai puţin activ peste o anumită limită se poate descrie pe baza teoriei ansamblurilor active. S-a stabilit că acţiunea componentului mai puţin activ este analoagă cu cea a unei otrăvi, activitatea putîndu-se calcula după formula:

$$A = A_0 \exp(-g_c/Z_0)$$

Valoarea energiei de activare a diferiţilor catalizatori se micşorează cu mărirea activităţii lor.

Valorile calculate ale mărimii E/lgko sînt aproximativ constante. Astfel, a fost observată o acţiune deosebită a microdozelor pentru catalizatorii metalici pe suport.

Identitatea fenomenului în ambele cazuri presupune existenţa aceloraşi cauze şi mecanism al catalizatorilor micşti.

Kobozev, N. I. şi Sehobalova, V. I., J. Fiz. Him., **44**, nr. 3, mart. 1970, p. 683–686.

Structura şi proprietăţile catalitice ale nichelului Raney cu folosirea tantalului ca promotor. S-au studiat proprietăţile catalizatorului de nichel de schelet promotat cu tantal, încercîndu-se corelarea proprietăţilor acestora cu structura aliajelor iniţiale, precum şi a aliajelor atacate cu soluţie 20% KOH la 92°C.

S-au folosit aliaje Ni – Al – Ta de compoziţie: aluminiu 50% gr., tantal între 3 şi 20% gr., restul fiind nichel.

S-au cercetat compoziţiile de fază ale aliajelor iniţiale şi s-a constatat dependenţa acestora de cantitatea de Ta legată.

În scopul lămuririi mecanismului promotării catalizatorilor de Ni de schelet cu Ta s-a studiat influența adaosului de $KTaO_3$ la soluția de KOH 20%.
Doar introducerea Ta în compoziția fazelor metalice are efect de promotor, tantalul formînd $TaAl_3$; mărindu-se raportul Al:Ni se modifică raportul $NiAl_3$ și Ni_2Al_3 în aliajele inițiale.
În cazul $NiAl_3$ și Ni_2Al_3 special preparați, din primul se obține un catalizator de 3—4 ori mai activ (raportat la aceeași cantitate de Ni).
Influența adaosului de tantal în mărirea activității catalizatorului constă în mărirea conținutului în componentul optim $NiAl_3$ al aliajelor inițiale.

Cerkașina, N. V., Lebedeva, E. N. și Fasman, A. B., J. Prikl. Himii, **43**, nr. 4, apr. 1970, p. 767—771.

Spectrele în infraroșu ale catalizatorilor și ale moleculelor absorbite. II. Adsorbția acetonei și hidrogenului pe catalizatori oxidici de nichel și aluminiu. S-a studiat adsorbția acetonei, acetonei simultan cu hidrogenul și a hexadeuteroacetonei pe suprafața unui catalizator mixt de oxid de aluminiu și oxid de nichel (conținut de NiO — 70% mol) la temperaturi cuprinse între 20 și 400°C.
S-au determinat spectrele IR ($\nu = 1000-1800\ cm^{-1}$) ale acetonei și hexadeuteroacetonei adsorbite pe suprafața catalizatorului $NiO-Al_2O_3$ precum și influența hidrogenului asupra spectrelor IR ale acetonei adsorbite.
S-a stabilit că pe suprafața catalizatorului acetona se găsește într-o formă slab adsorbită, de complex cu o legătură donor-acceptoare, ion de carbonat și carbonat coordinat bidentat. Hidrogenul și complexul cu legătura donor-acceptoare menționat concurează pentru unul și același loc activ pe suprafața catalizatorului.

Daniușevskii, V. I., Lafer, L. I., Iakerson, V. I., Rubinștein, A. M. și Gorskaia, L. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 4, apr. 1970, p. 840—845.

Studiul unui model matematic care să descrie procesul de reformare catalitică. II. Studiul unui model matematic care ține seamă de îmbătrînirea catalizatorului. În continuarea primei părți a lucrării (Analiza modelelor matematice existente în literatură și verificate cu modelul lui Smith, Ing. Chim. Italia. **6**, nr. 4, apr. 1970, p. 61—67) în care se atrage atenția că modelul lui Smith este valabil numai pentru catalizatori proaspeți, în prezenta lucrare se efectuează un studiu pentru un model matematic care să redea comportarea reală a unei unități industriale de reformare catalitică în timpul întregei sale funcționări. Ca atare a fost necesară modificarea modelului lui Smith prin introducerea în ecuația cinetică a unor parametri de îmbătrînire.

Buzzi Ferrario, G., Poli, A. și Donat, G., Ind. Chim. Ital. **6**, nr. 4, apr. 1970, p. 67—71.

Cinetica reacției de oxidare a SO_2 la SO_3 cu un catalizator pe bază de V_2O_5. A fost determinată o ecuație cinetică pentru oxidarea SO_2 la SO_3 cu un catalizator industrial pe bază de V_2O_5. Datele experimentale au fost obținute cu un reactor de laborator lucrînd în condiții diferențiale și integrale. S-au urmărit fenomene fizice legate de desfășurarea reacției, transferul de masă și de căldură între faza gazoasă și catalizatorul solid, difuziunea reactanților și produșilor de reacție prin masa poroasă.
Ecuația cinetică stabilită descrie cu bună aproximație desfășurarea reacției în domeniul variabilelor studiate și își poate găsi aplicații pentru rezolvarea unor probleme legate de proiectarea și funcționarea unor reactori industriali.

Traina, F., Cucchetto, M., Cappelli, A., Collina, A și Dente, M., Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 4, apr. 1970, p. 329—342.

INGINERIE CHIMICĂ

Filtrarea și separarea prafului în uzină. Articolul reprezintă o privire de ansamblu asupra posibilităților actuale ale filtrării și separării prafului. Sînt indicate diferite tipuri de filtre de lichide, materialele din care sînt confecționate etc.

De asemenea, sînt menționate operațiile de sitare și limpezire, premergătoare filtrării, centrifugarea, electrofiltrarea, separarea de praf din medii gazoase, iar în final sînt trecute în revistă operațiile mai speciale de separare: filtru magnetic, separarea prin ultrasunete, prin vibrație, cu site moleculare etc.

Waeser, B., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **96**, nr. 12, iun. 1970, p. 423—430.

Variația timpului de retenție a particulelor solide în aparatele de fluidizare cu umplutură. S-a efectuat studiul repartiției timpului de menținere a particulelor solide, aflate în stare de fluidizare, în aparate cu umplutură cu funcționare continuă și s-a stabilit că aceste aparate prezintă din punct de vedere funcțional, o analogie cu aparatele cunoscute de fluidizare cu mai multe trepte verticale. Față de acestea din urmă, aparatele de fluidizare continuu cu umplutură se caracterizează printr-o eficiență mai mare și o construcție mai simplă. Se dau formulele de calcul necesare pentru determinarea timpului de menținere a particulelor în aparat în funcție de diferiți parametri (înălțimea umpluturii, viteza gazelor ș.a).

Masudov, A. S., Rizaev, N. U., Jusipov, M. M. și Niazov, M. I., Izv. Vissih Ucebnii Zavadenii. Him. i Him. Tehnologhia, **13**, nr. 3, 1970, p. 426—429.

Procedeu pentru recuperarea solvenților cu captarea diferențială a amestecului vapori-aer. S-a elaborat un nou procedeu de recuperare a solvenților organici din amestecurile acestora cu aerul, bazat pe divizarea jetului gazos din care se efectuează recuperarea în mai multe porțiuni, reținerea solventului pe cărbune activ executîndu-se în mai multe trepte: la început se face absorbția din amestecuri mai sărace în solvent, provenite direct din sursele de evaporare, din care, în urma aplicării unui regim termic adecvat, se obțin amestecuri mai bogate în solvent. Acestea, împreună cu amestecurile bogate, provenite din alte puncte ale producției, sînt trecute în absorbere speciale pentru amestecuri gazoase bogate, cu umplutură din cărbune activ umed. Se dă schema instalației.

Evdokimov, V. V., Izv. Vissih Ucebnii Zavadenii, Him. i Him. Tehnologhia, **13**, nr. 3, 1970, p. 430—433.

Pompe pentru medii lichide și viscoase. Articolul reprezintă o prezentare a pompelor aparținînd celor trei tipuri fundamentale, respective: pompe cu piston, pompe cu piston rotativ și pompe giroscopice, cu indicații pentru posibilități de utilizare în industria grăsimilor, a săpunului și industria chimică. În completare sînt date unele indicații cu privire la grupa specială de pompe pentru butoaie și recipiente.

Rüb, F., Seifen, Öle-Fette-Wachse, **96**, nr. 12, iul. 1970, p. 431—435.

COROZIUNE

Studiul procesului de depunere electrolitică și unele caracteristici fizico-chimice ale depunerilor de aliaj plumb-mangan. Din soluțiile de electroliți care conțin complexul cu trilon al plumbului și complexul citric al manganului, la densități de curent de ordinul 0,5—4,0 A/dm², temperaturi de 25—35°C, pH = 5—7, timp de lucru 1—2 ore, se obțin depuneri microdisperse de aliaj Pb-Mn, cu un conținut de 1—20% Pb. Depunerile obținute prezintă o stabilitate anticorosivă la acțiunea agenților chimici similară cu cea a plumbului pur, avînd în același timp o microduritate de circa 2—3 ori mai ridicată decît cea a plumbului și caracteristici care permit utilizarea aliajului drept material antifricțiune.

Kaliujnaia, P. F., Pimenova, K. N. și Sobko, B. P., Ucrain. Him. J., **36**, nr. 5, mai 1970, p. 464—468.

Probleme de coroziune a metalelor. Pierderile de metal datorită coroziunii sînt foarte mari, ele reprezentînd 1—1,5% din cantitatea totală de metal exploatată anual.
Sînt trecute în revistă cele mai importante rezultate obținute în ultimii ani în domeniul studiului coroziunii electrochimice în Uniunea Sovietică.
În cadrul mecanismului proceselor de coroziune sînt discutate unele probleme privitoare la reacțiile anodice și catodice.

Se analizează procesele locale de coroziune, deosebit de periculoase (coroziune alcalină, formarea de pituri şi coroziune intercristalină), pasivitatea metalelor (de fază şi de absorbţie). Se prezintă inhibitori de coroziune şi aliaje rezistente la coroziune. Lucrarea are 112 referinţe bibliografice.

Rozenfeld, I. L., J. Fiz. Him., **44**, nr. 4, apr. 1970, p. 945–958.

Studierea unor compuşi organici avînd legături etilenice şi acetilenice ca inhibitori ai coroziunii acide. După prezentarea sumară a datelor de literatură, privind folosirea compuşilor organici nesaturaţi ca inhibitori ai coroziunii acide, existente în literatură, se studiază acţiunea protectoare a hidrocarburilor, aldehidelor, alcoolilor şi eterilor nesaturaţi cu una sau două legături nesaturate conjugate sau izolate asupra coroziunii oţelului de către HCl.

Se dau rezultatele obţinute în urma cercetărilor efectuate folosind ca inhibitori: dialil, aldehidă crotonică, dimetilviniletinilcarbinol, eter oxietilviniletinil-izopropilic, dipropargil şi eter oxietilpropargilic în concentraţie de 15 moli/l.

Experimentările s-au efectuat la 25, 60 şi 80°C, în soluţii de HCl 1 N şi 4 N.

Compuşii etilenici şi vinil-acetilenici s-au dovedit a fi inhibitori slabi ai coroziunii oţelului de către HCl indiferent de natura grupei funcţionale. Compuşii acetilenici cu triplă legătură marginală (dipropargil şi eter oxietilpropargilic) prezintă o putere inhibitoare mare, viteza de coroziune (g/m^2. h) fiind la acestea la 80°C, în HCl 4 N, de 25,1 şi 19,8, faţă de 620 în cazul absenţei inhibitorului.

Se propune o explicare a acţiunii inhibitoare diferite a compuşilor etilenici, vinilacetilenici şi acetilenici prin reactivitatea diferită în HCl şi prin activitatea catalitică a ionilor de Fe^{2+} şi a fierului metalic.

Podobaev, N. I. şi Voskresenskii, A. G., J. Prikl. Himi., **43**, nr. 4, apr. 1970, p. 834–838.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia acidului boric cu ajutorul solvenţilor organici cu adaosuri de dioli conţinînd cinci sau şase atomi de carbon. S-au stabilit condiţiile pentru extracţia acidului boric din soluţii cu ajutorul solvenţilor organici în prezenţa adaosurilor de dioli şi trioli, obţinuţi ca subproduse din procesul de sinteză al izoprenului. Adaosurile studiate uşurează extracţia acidului boric cu solvenţi polari, în medii slab acide şi neutre. Coeficienţii de extracţie a H_3BO_3 ating valori deosebit de ridicate în prezenţa unor agenţi de salifiere, ca: $NaNO_3$, NaCl şi, în măsură mai mică, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$, KCl.

Terauda, A., Schwartz, E. şi Ievins, A., Izv. Akad. Nauk Latv. S.S.R. Seria Him., 1970, nr. 2, p. 131–133.

Complecşi ai tetraclorurii de titan şi staniu cu iminele acetilacetonei. S-au sintetizat şi cercetat complecşi ai $TiCl_4$ şi $SnCl_4$ cu ariliminele acetilacetonei (I) (acetilacetonanilina, acetilaceton-o-toluidină, acetilaceton-nitroanilină) şi alchiliminele acetilacetonei (II) (hexiliminoacetilacetonei şi dodeciliminoacetilacetonei).

Compuşii de tip (I) şi (II) se deosebesc mult între ei în privinţa proprietăţilor.

Compuşii de tip I au fost separaţi preparativ şi li s-a stabilit compoziţia. Compuşii de tip II nu au putut fi separaţi preparativ; s-au cercetat soluţiile lor benzenice, iar compoziţia li s-a stabilit pe baza măsurărilor dielcometrice a seriilor izomolare.

S-au studiat, de asemenea, spectrele de absorbţie electronice şi de vibraţie.

Se presupune formarea de complecşi moleculari cu legătură donor-acceptoare metal-oxigen.

Kogan, V. A., Sokolov, V. P. şi Osipov, O. A., J. Obs. Him., **40**, nr. 4, apr. 1970, p. 833–838.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Posibilităţi de reducere a influenţei negative a sărurilor de crom din saramură asupra procesului de electroliză a NaCl cu catod de mercur. Cercetările efectuate asupra influenţei ionilor de crom din saramură asupra electrolizei clorurii de sodiu pe catod de mercur au arătat că influenţa negativă a cromului poate fi diminuată prin mărirea vitezei de circulaţie a mercurului şi a densităţii de curent catodice. Acelaşi efect se poate obţine prin reducerea vitezei de circulaţie a saramurii şi prin scăderea temperaturii de lucru, ceea ce se reflectă însă în mod nefavorabil asupra productivităţii celulelor.

Djlewski, R., Muszko, A. şi Krystek, A., Przem. Chem., **49**, nr. 4, apr. 1970, p. 211–214.

Posibilităţi şi condiţii de obţinere a sulfatului de aluminiu din zguri de aluminiu. S-au cercetat condiţiile de obţinere a sulfatului de aluminiu din zgurile aluminoase de compoziţia: 44,4% Al, 1,2% Fe, 0,42% Zn, 0,67% Cu, în care aluminiul se găseşte predominant sub formă de Al_2O_3. Încercările efectuate în faza de laborator şi pilot au permis stabilirea unei tehnologii de obţinere a sulfatului de aluminu, bazate pe atacul zgurilor cu soluţii calde de acid sulfuric. Condiţiile optime de lucru depind, în primul rînd, de compoziţia chimică a zgurilor, care variază între limite largi. Prin eficienţa sa economică, procedeul este superior celui bazat pe atacul argilelor cu soluţii de acid sulfuric.

Dimitrov, N. şi Ţoneva, L., Himia i Industria (Bulg.), **42**, nr. 2, p. 52–55.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Caracteristicile funcţionale ale celulelor de mare capacitate pentru electroliza aluminiului cu diferite sisteme de alimentare cu alumină. S-a urmărit în condiţii de exploatare influenţa pe care o au diferitele sisteme de alimentare a celulelor pentru electroliza aluminiului asupra numărului şi duratei efectelor anodice şi asupra productivităţii celulelor. S-au stabilit condiţiile care duc la stabilizarea regimurilor electric şi termic, ceea ce asigură funcţionarea celulelor cu randamente de curent superioare, consumuri mai scăzute de fluor (sub 3,35 kg/t Al) şi tensiuni de lucru mai scăzute.

Kulikov, I. V., Kuleş, M. K. şi Potîliţîn, G. A., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 3, mart. 1970, p. 34–36.

Obţinerea taliului din produsele provenite din producţia zincului şi a cadmiului cu ajutorul extracţiei cu acid di-2-etilhexilfosforic. A fost pusă la punct o nouă schemă tehnologică pentru extracţia taliului conţinut în turtele de cadmiu din producţia zincului cu ajutorul acidului di-2-etilhexilfosforic. Turtele s-au dizolvat în soluţii de acid sulfuric, care s-au oxidat cu un adaos de persulfat de amoniu şi apoi s-au supus la extracţie cu acid di-2-etilhexilfosforic, la un raport faza organică: fază apoasă = 1:10. Din extractul organic, taliul s-a reextras cu soluţii de clorură de sodiu. Pornind de la soluţii care conţineau 0,14 g/l Tl, s-au obţinut soluţii cu 27 g/l Tl, randamentul de extracţie fiind de 96,4 %.

Levin, I. S., Rodina, T. F. şi Marinkina, G. A., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 3, mart. 1970, p. 47–49.

Temperatura de cristalizare a electrolitului pe bază de criolită pentru producerea aluminiului. S-a cercetat cu ajutorul analizei termice temperatura de cristalizare a unor băi topite utilizate în electroliza aluminiului, de tipul (n NaF . AlF_3 + Al_2O_3 + CaF_2) – MgF_2 – NaCl – LiF. Pe baza datelor obţinute s-au stabilit valorile scăderilor temperaturilor de cristalizare datorită adaosurilor diferiţilor componenţi şi a combinaţiilor dintre acestea. Scăderile maxime ale temperaturii de cristalizare se obţin prin adăugarea în topitură de LiF şi NaCl.

Botor, J. şi Kalinowski, J., Rudy Metale Nieżelazne, **15**, nr. 4, apr. 1970, p. 199–202.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Creşterea monocristalelor de SnO_2. În vederea producerii monocristalelor de SnO_2 cu conductibilitate electrică de tip *n*, utilizate pentru scopuri semiconductoare, a fost pusă la punct o nouă metodă de obţinere a acestora din fază gazoasă. Drept material de transport s-au utilizat vaporii de apă, care s-au introdus în mod continuu într-un cuptor tubular întîlnind în calea lor, în zona încălzită la temperatura de 1 570°C, piese compacte din SnO_2 presat. În zona mai rece a cuptorului, la temperaturi de 1 450–1 520°C, se producea o creştere intensă a monocristalelor de SnO_2. Procedeul elaborat prezintă o serie de avantaje tehnologice în comparaţie cu procedeele cunoscute.

Ugai, I. A., Lavrov, V. V., Anohin, V. Z. şi Averbach, E. M., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 4, apr. 1970, p. 750–752.

Proprietăţile semiconductoare ale sistemului $BaTiO_3$-$NiTiO_3$ redus cu hidrogen. S-au cercetat proprietăţile semiconductoare ale produselor oxidice rezultate prin reducerea cu hidrogen a soluţiilor solide $BaTiO_3$-$NiTiO_3$ şi s-au stabilit condiţiile tehnologice optime ale reducerii: temperatura 1 200°C, durata circa 2 h; debitul de hidrogen 200 cm^3/min. Produsele rezultate prezintă caracteristici de termistori, avînd un coeficient de rezistivitate termică cuprins între 1,5 şi 3%/°C.

Iordanova, M., Djoglev, D. şi Zardev, A., Himia i Industria (Bulg.), **42**, nr. 2, p. 61–64.

CHIMIE ORGANICĂ

Prepararea şi unele reacţii ale tiometilderivaţilor de aluminiu. Sînt discutate unele aspecte privind reactivitatea unor derivaţi ai aluminiului de formulă generală $(CH_3S)_x Al(CH_3)_y$, unde $x+y=3$. Pentru aceasta au fost preparaţi compuşii $(CH_3S)_2AlCH_3$ şi $(CH_3S)_3Al$, din metanetiol şi trimetilaluminiu, după un brevet relativ la formarea unor compuşi de formulă $(RS)Al(CH_3)_2$, $(RS)_2AlCH_3$ şi $(RS)_3Al$. În continuare au fost studiate reacţiile derivatului disubstituit cu anumite specii gazoase: CO_2, COS şi CS_2. S-a constatat formarea compusului $(CH_3S)_3C-C(CH_3S)_3$ şi a tiocarbonaţilor respectivi, pe lîngă dimetildisulfură. Acelaşi derivat disubstituit reacţionează cu fenilacetilenă formînd $C_6H_5(CH_3S)C=CH_2$, cu randament de circa 50%. Un studiu cu fenilacetilena deuterată a permis stabilirea mecanismului reacţiei.

J. Lancette, J. M., Beauregard, Y. şi Bhereur, M., Can. Chealm., **48**, nr. 7, apr. 1970, p. 1 093–1 097.

Reacţii de ciclizare cu participarea α-oxizilor. Se descriu reacţiile α-oxizilor cu diverse substanţe organice, reacţii în care α-oxizii iau parte cu formare de structuri ciclice.

Se face o sistematizare a reacţiilor avînd caracterul arătat şi o clasificare după mecanismul ciclizărilor intramoleculare şi intermoleculare.

În cadrul ciclizării intramoleculare se tratează sinteza compuşilor carbociclici (transpoziţii la introducerea unui atom de carbon hibridizat sp^3; transpoziţii cu participarea carbocationului, transpoziţii anionice), reacţii cu participarea carbenei, participarea nucleofilă a dublei legături la transpoziţia α-oxizilor; sinteza compuşilor heterociclici (atacul inelului oxidic cu un heteroatom fără introducerea atomului de oxigen al oxidului în sistemul ciclic; ciclizarea cu introducerea atomului de oxigen al oxidului în sistemul ciclic; tautomeria de valenţă a α-oxizilor).

În cadrul ciclizărilor intermoleculare se discută condensări care se desfăşoară în mediu bazic (atacul inelului oxidic cu carbanioni, ciclizarea cu participarea atomului de sulf, etc.); condensări în mediu acid (sinteza 1,3-dioxolanilor a, 2-oxazolinelor şi 2-oxazolidinelor etc.) dimerizarea şi *p*-ciclomerizarea α-oxizilor.

Condensarea intramoleculară are ca urmare formarea de compuşi aliciclici şi heterociclici, iar cea intermoleculară de compuşi cu structură heterociclică.

Articolul are 307 referinţe bibliografice.

Iandovskii, V. N., Karavan, V. S. şi Temnikova, T. I., Usp. Himi., **39**, nr. 4, apr. 1970, p. 571–607.

Cetone etilenice şi acetilenice ca filodiene în sinteza dien catalitică. Reacţiile Diels-Alder ale 4-hexen-3-onei, 1-ciclohexan-1-propanonei, 1-ciclopentan-propanonei, 4-fenil-3-buten-2-onei, 1-fenil-2-buten-1-onei cu hidrocarburi dienice ca 2,3-dimetilbutadiena decurg cu randamente ridicate (45–85%) în prezenţă de cantităţi catalitice de circa 0,1% mol eteraţi ai BF_3. Reacţiile 1-hexin-3-onei şi 1-fenil-2-butin-1-onei necesită pentru a decurge cu randamente bune (pînă la 80%) prezenţa de cantităţi echimoleculare de eteraţi ai BF_3.

Reacţiile au loc la temperatura de 20–25°C în benzen, sub atmosferă de argon.

Comportarea diferită a cetonelor α, β-etilenice şi α, β-acetilenice pare a fi datorată bazicităţii lor diferite. Se dau unele proprietăţi fizice ale aducţiilor obţinuţi (p.f., d_4^{20}, n_D^{20} spectru IR, MR_D).

Favorskaia, I. A., Auvinen, E. M. şi Priluţkaia, G. V., J. Org. Him., **6**, nr. 4, apr. 1970, p. 720–723.

Obţinerea esterilor dianhidrosorbitei şi a unor acizi graşi superiori. Esterii anhidrosorbitelor şi ai acizilor graşi superiori, cunoscuţi sub denumirea comercială de „Span", posedă remarcabile caracteristici superficial active şi se utilizează în numeroase ramuri industriale. Cercetările efectuate de autori au avut drept scop esterificarea 1,4–3,6-dianhidrosorbitei cu ajutorul acizilor stearic, oleic şi lauric în vederea obţinerii cu randamente maxime a monoesterilor corespunzători. Au fost stabilite următoarele condiţii optime de efectuare a sintezelor: temperatura 240°C; durata reacţiei între 2 şi 4 ore, în funcţie de tipul acidului; raport echimolecular (sau cu 5% exces de anhidrosorbită) între substanţele care reacţionează. S-au obţinut randamente maxime (90%) pentru esterii acidului oleic, intermediare pentru cei ai acidului stearic şi minime pentru esterii acidului lauric (70%).

Ropuszynski, S., Jasinski, W. şi Perka, J., Przem. Chem., **49**, nr. 4, apr. 1970, p. 222–225.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Negru de fum. Articolul de sinteză, cuprinzînd: enumerarea procedeelor industriale de producere a negrului de fum; aspectele economice fundamentale care rezultă din aplicarea diferitelor tehnologii; capacităţi de producţie şi consumuri pe plan mondial; dinamica preţurilor, perspective pentru anul 1970 şi anii următori.

Pacewska-Szleminska, I., Przem. Chem., **49**, nr. 4, apr. 1970, p. 194–198.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Fosfazotriazine. III. Iminarea oxidativă a compuşilor fosforului trivalent cu azide ale 1,3,5-triazinelor. Prin acţiunea trifenilfosfinei, trialchilfosfiţilor sau N,N,N,N-tetraetildiamino-etilfosfitului asupra azidelor 1,3,5-triazinelor se obţin fosfazocompuşii corespunzători cu separare de azot. Reacţia cu trifenilfosfină şi N,N,N,N-tetraetildiaminoetilfosfit decurge exotermic fiind completă în 20–30 min. cu trialchilfosfiţi şi trifenilfosfit reacţia este mai puţin energică pentru desăvîrşirea ei fiind necesară o încălzire la 50–70°C timp de 2–3 ore.

Conducînd reacţia cu trialchilfosfiţi la 5–10°C se pot izola produşii primari, fosfazoditriazinele instabile, care prin încălzire separă N_2 şi se transformă în fosfazocompuşi.

Prin acţiunea HCl 1 N, trialcoxifosfazo-1,3,5-triazinele obţinute cu randament 91–98% se hidrolizează cu formare de 2-N-dialcoxifosfonilamino-4,6-bis-arilamino-1,3,5-triazine, cu randament 90–98%.

Bukovskii, M. I., Soloduşenkov, S. N., Mosiiciuk, A. I. şi Kuhari, V. P., J. Obs. Himii, **40**, nr. 4 apr. 1970, p. 782–784.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Determinarea punctului de tulburare a unor tenside neionogene cu un aparat automat de înregistrare. Determinarea punctului de tulburare după metoda convenţională este expusă unor surse de erori subiective legate, în special, de observarea probelor concomitent cu reglarea temperaturii şi citirea pe termometru (cu exactitate de 0,1°C). Ca atare, se propune o aparatură automată pentru reglarea temperaturii şi observarea probei cu ajutorul unui element fotoelectric, care permite stabilirea punctului de tulburare a unor tenside neionogene de pe o curbă cu reproductibilitate de ± 0,1°C. Rezultatele obţinute pentru o serie de tenside comerciale sînt comparate cu valorile obţinute cu metoda convenţională.

Harangozo, D., Luter, H., Seifen, Öle-Fette-Wachse, **96**, nr. 12· iul. 1970, p. 401–403.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza produşilor de hidrogenare a 2-butin-1,4-diolului. Hidrogenarea catalitică a 2-butin-1,4-diolului prezintă interes practic în legătură cu obţinerea *cis*-2-buten-1,4-diolului – intermediar într-o serie de procese industriale. S-a elaborat o metodă cantitativă şi calitativă de analiză a

amestecului conţinînd 1,4-butandiol, *cis*-2-buten-1,4-diol, *trans*-2-buten-1,4-diol, şi 2-butin-1,4-diol, sub formă de diacetaţi prin cromatografie de gaz.
S-a folosit un cromatograf LHM-7a cu catarometru, cu coloană din oţel inoxidabil umplută cu polietilenglicoladipat sau polietilenglicolsuccinat 10—15% depus pe Chromosorb W (lungimea coloanei 2 m, gaz purtător heliu, temperatura 140—160°C). Ordinea de ieşire a produşilor este: butandiol, *cis*-butendiol, *trans*-butendiol, butindiol; timpul unei analize este 15—20 min. Rezultatele analizei unui amestec de dioli sub formă de acetaţi de compoziţie cunoscută au dovedit exactitatea metodei elaborate.

Kozlova, L. M. şi Litvin, E. F., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Serv. Him., nr. 4, apr. 1970, p. 942—944.

Determinarea potenţiometrică a microconcentraţiilor de ioni de iod în soluţii apoase. S-a elaborat o metodă potenţiometrică de determinare a microconcentraţiilor de ioni de iod. Metoda are o sensibilitate de 3—5 μg-ion/l.
Se descrie schema instalaţiei şi modul de lucru.
Conţinutul în ioni de iod se determină direct din modificarea forţei electrodinamice a celulei cu curgere continuă, la înlocuirea în semielementul indicator a soluţiei de comparaţie cu soluţia de analizat.
Se arată dependenţa modificării forţei electrodinamice ΔE (mV) a celulei de concentraţia ionilor de iod din soluţie la 98°C. La concentraţii mai mici de 0,6 μg-ion/l dependenţa e lineară şi se poate calcula după ecuaţia $\Delta E = K \cdot C$, în care $K = 23$ mV . l/μg-ion, iar C — concentraţia ionilor de iod, în μg-ion/l.

Bardin, V. V. şi Tolstousov, V. N., Himia i Himiceskaia Tehnolog **13**, nr. 2, apr. 1970, p. 165—167.

Determinarea microimpurităţilor de substanţe organice în soluţii apoase prin metoda cromatografiei gaz-lichid. Se descriu metodele de separare şi de concentrare a substanţelor organice din soluţii apoase diluate în vederea determinării acestora prin cromatografie gaz-lichid. S-a întocmit o schemă de pregătire prealabilă a probelor, bazată pe antrenarea substanţelor volatile cu vapori de apă sau cu un gaz neutru, urmată de extracţie, evaporare şi absorbţie. Se arată o sistematizare a erorilor care pot interveni în fazele de preparare ale soluţiilor.

Semencenko, L. V., Kaplin, V. T. şi Lurie, I. I., Zavodsk. Lab., **36**, nr. 4, 1970, p. 412—419.

Determinarea azotului în oxizii metalici. S-a pus la punct o metodă spectrală pentru determinarea azotului în oxizii metalici prin analiză spectrală de emisie într-un regim de scîntei puternice, la tensiuni joase. Proba analizată se introduce într-o cavitate calibrată a unui electrod metalic, liber de azot. S-au stabilit: tipurile de legături dintre azot şi materialul pulverulent al probei; dimensiunile optime ale cavităţii pentru introducerea probei; materialul electrodului; natura oxidului şi influenţa tuturor acestor parametri asupra rezultatelor analizei. Sensibilitatea metodei este de 0,01% gr. pentru azotul conţinut în oxizii: WO_3, TiO_2, Nb_2O_5.

Skotnikov, S. A. şi Lazareva, I. I., Zavodsk. Lab., nr. 4, 1970, p. 420—424.

ORGANIZARE

Modul în care este folosit timpul de muncă de către cadrele de conducere din industria chimică. Articolul reprezintă, în formă concentrată, rezultatele studiilor autorilor cu privire la modul de utilizare a timpului de muncă de către cadrele de conducere din industria chimică. Aceste studii au fost efectuate după diferite puncte de vedere, ca, de exemplu, folosirea timpului de muncă în funcţie de obiectul activităţii, sau folosirea timpului de muncă în funcţie de formele de activitate.
În final se trag concluzii asupra posibilităţilor de îmbătrînire a activităţii cadrelor de conducere.

Krüger, F., Ladensack, K. şi Weidemeier, A., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 5, mai 1970, p. 257—260.

DIVERSE

Efectele fizico-chimice ale exploziilor asupra substanţelor. Dezvoltarea unor ramuri speciale ale ştiinţei şi tehnicii moderne, precum şi studierea unor procese geologice şi cosmice au dus la necesitatea cercetării comportării materialelor anorganice la temperaturi şi presiuni extrem de ridicate. În articol se expun caracteristicile termodinamice ale proceselor de compresie prin şoc exercitate asupra unor materiale mono- şi policristaline. Trecerea undelor de şoc prin materiale cristaline provoacă creşterea durităţii acestora, în special datorită creşterii densităţii dislocaţiilor. Se prezintă teoriile moderne privitor la transformările de faze care au loc în cazul compresiilor prin explozii.

Baţanov, S. S., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 4, apr. 1970, p. 697—707.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI SI VOPSELE

FABRICA

ANTICOROZIVUL

PRODUCE

— Elaborează materiale și procedee de aplicare menite să apere suprafețele de metal, beton și lemn de acțiunea agenților chimici agresivi.

— Produce armături și pompe anticorosive din metale protejate anticorosiv, grafit impregnat, cît și din materiale plastice rezistente la agenți corosivi.

— Confecționează din materiale plastice utilaje și construcții rezistente la agenți chimici.

— O gamă largă de chituri și mortare rezistente la diverse medii corosive.

— Adezivi necesari aplicării protecțiilor și confecționării unor utilaje.

— Cauciuc spongios pentru diverse scopuri.

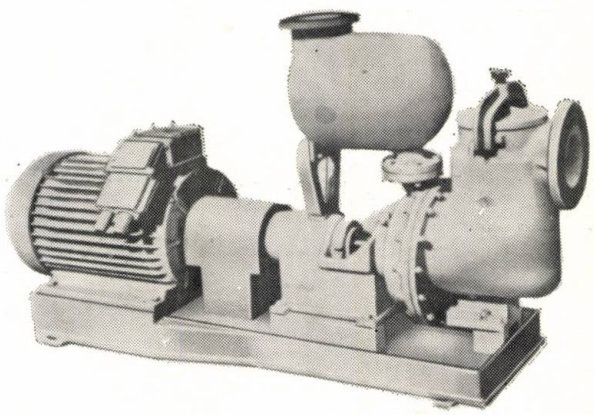
FABRICA «ANTICOROZIVUL»
BUCUREȘTI, ȘOS. VITAN Nr. 112

Siguranța de pompare datorită simplicității produselor britanice La BOUR

Caracteristica tuturor pompelor British La BOUR este concepția simplă, care le face să fie sigure. Toate pompele sînt prevăzute cu etanșatoare mecanice interschimbabile sau cu inele de presgarnitură. Avem la dispoziție 17 materiale pentru construirea pompelor La BOUR, astfel încît este asigurată manipularea sigură a lichidelor celor mai dificile, Firma British La BOUR produce o gamă largă de pompe pentru industria chimică, inclusiv pompe SZ, DZT, UHL și UPL.

Cereți informații complete privitoare la sortimentul de pompe British La BOUR.

Balanța hidraulică, realizată prin recirculare, a fost principiul folosit de British La BOUR la pompa cu auto-umplere din 1922. Acest principiu, care nu a fost niciodată părăsit, constituie o caracteristică a sortimentului de pompe de tip UHL, produse de La BOUR pentru utilizări în domeniul chimic. Seria UHL acoperă regimuri de pînă la 280 m^3/oră și ridică pînă la 80 metri.



BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

Denington Industrial Estate, Wellingborough. Northants, England.
Telefon: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Telegrame; La BOUR PUMP WBORO

PUBLICOM

Noi exportăm:

CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ŞI PURE
ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ŞI INSECTICIDE
COLORANŢI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ŞI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ştefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

PUBLICOM

O întreprindere cu activitate internațională

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE

Activitatea sa industrială și comercială cuprinde trei domenii:

PRODUCȚIE

Uzine pentru producția amoniacului, acidului azotic și azotatului de amoniu amplasate în nordul Franței (Waziers, Frais-Marais) și în vestul Franței (Montoir-de-Bretagne): Amoniac — 210 000 t/an — Îngrășăminte cu azot — 140 000 t/an exprimat ca azot.

Capacitățile de producție vor crește prin intrarea în producție, în viitorul apropiat, a două instalații importante:

- Uzina de la Grandpuits, cu participarea firmei Société Chimique des Charbonnages (amoniac 330 000 t/an îngrășăminte cu azot simple — 170 000 t/an ca azot;
- Instalație de îngrășăminte complexe, în asociație cu Péchiney—Saint Gobain (400 000 t/an produse de concentrație mare).

ENGINEERING

Un departament de Engineering specializat în procese de preparare a gazului de sinteză (amoniac, metanol, alcooli oxo), gaz de iluminat, gaze bogate în etilenă și procese de sinteză a amoniacului și a acidului azotic.

Activitatea internațională a firmei se reflectă în referințele privind industria din vestul Europei, din estul Europei, din America și Asia.

REFERINȚE PENTRU INSTALAȚII INDUSTRIALE DE HNO_3

Firma	Amplasarea	Capacitatea t/zi HNO_3 100%	Data intrării în producție
DIA CHEMIE-AUSRUESTUNGUEN	Schwedt a/Oder R.D.G.	925	1968
TVORNICA DUSICNIH GNOJIVA	Kutina—Jugoslavia	810	1968
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES	Mazingarbe—Franța	350	1968
MAȘINIMPORT	Craiova—România		
	Turnu-Măgurele—România	725	1969
		725	1969
SOCIÉTÉ DES ENGRAIS DE L'ILE DE FRANCE	Grandpuits—Franța	925	1970
POLIMEX (două linii)	Wloclawek—Polonia	1 800	1970
TECHNOIMPORT	Varna—Bulgaria	1 100	1971

De cinci ani, 30% din producția de HNO_3, din capacitățile noi instalate în uzine se obține pe baza procedeului GRANDE PAROISSE.

REFERINȚE PENTRU INSTALAȚII INDUSTRIALE DE NH_3

Firma	Amplasarea	Capacitatea, t/zi NH_3	Data intrării în producție
SOCIÉTÉ DES ENGRAIS DE L'ILE DE FRANCE	Grandpuits—Franța	1 000	1969
TECHMASHIMPORT	Tcherkassy—U.R.S.S.	1 200	1970

CERCETARE ȘI DEZVOLTARE

- Un departament de cercetare și dezvoltare pentru punerea la punct, fabricarea și vînzarea de catalizatori și site moleculare și pentru studierea de noi produse și procedee.
- Noile procedee catalitice privind, în special, prepararea gazului de sinteză, a gazului de iluminat, a gazelor bogate în etilenă, a hidrogenului, a oxidului de carbon, producția amoniacului și a acidului azotic.

În special, firma GRANDE PAROISSE a pus la punct un procedeu pentru producerea hidrogenului și a amestecurilor hidrogen-oxid de carbon în orice proporție. Acest procedeu, datorită folosirii unor catalizatori speciali este deosebit de economic și foarte sigur în exploatare. Materiile prime utilizate sînt: gaze naturale, gaze de rafinărie și benzine.

- Firma SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE, specializată în domeniul gazului de sinteză și al industriei azotului atît în privința producției realizate în propriile sale uzine, cît și în punerea la punct a procedeelor și vînzarea lor, a pășit într-o etapă de diversificare, care se bazează, în cea mai mare parte pe munca de inovare întreprinsă în laboratoarele și birourile sale de studii.

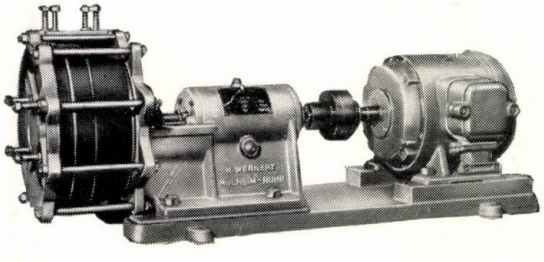
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE

azote et produits chimiques

8, rue Cognacq-Jay, Paris 70 ✧ tel.: 555.44.30

PUBLICOM

Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

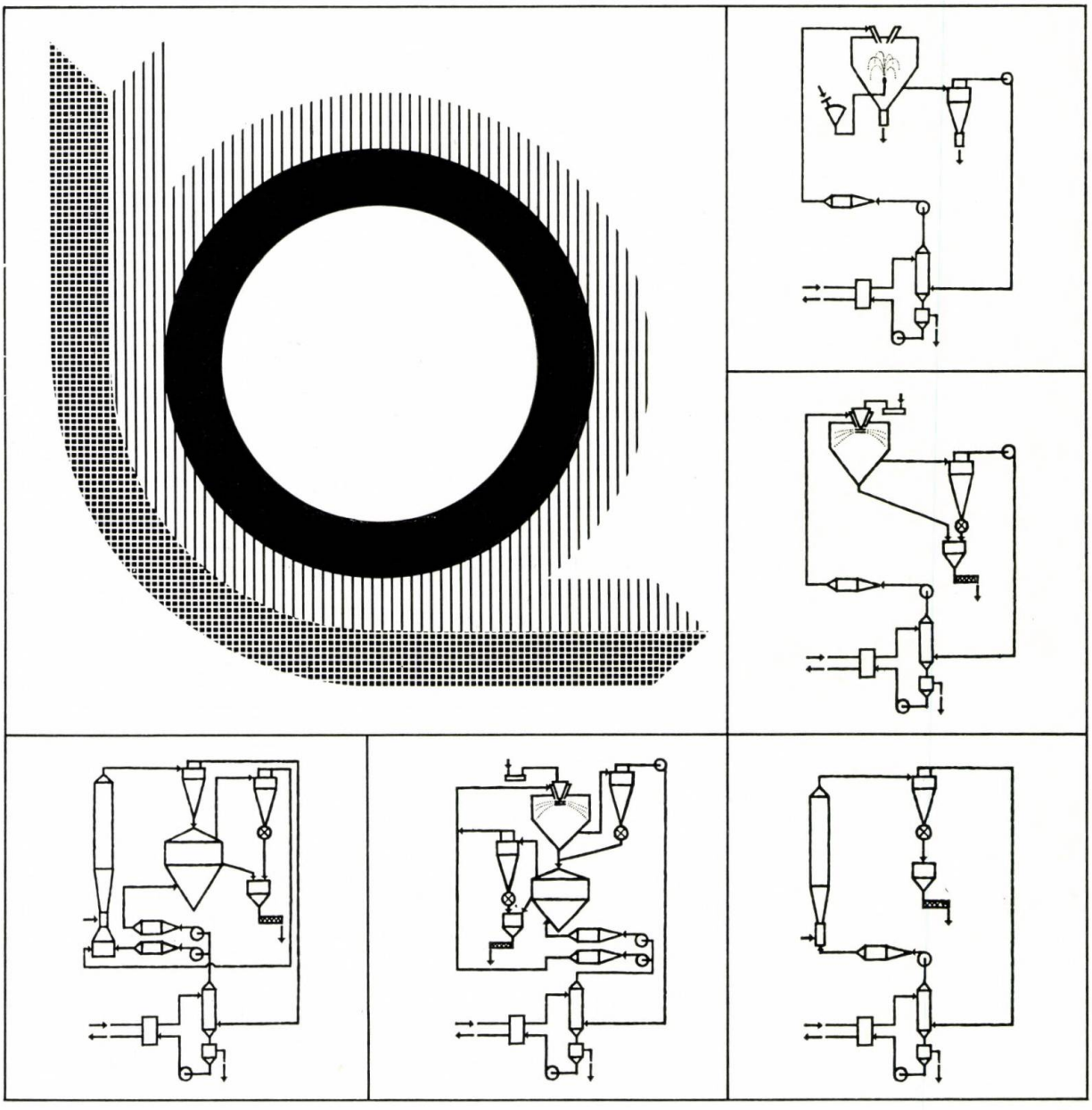
WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259

Advertisement code No. K-CC-1

Evaporarea şi Recuperarea Solvenţilor



în Instalaţiile de Uscare prin Pulverizare, Pneumatice şi de Evaporare sub Vid

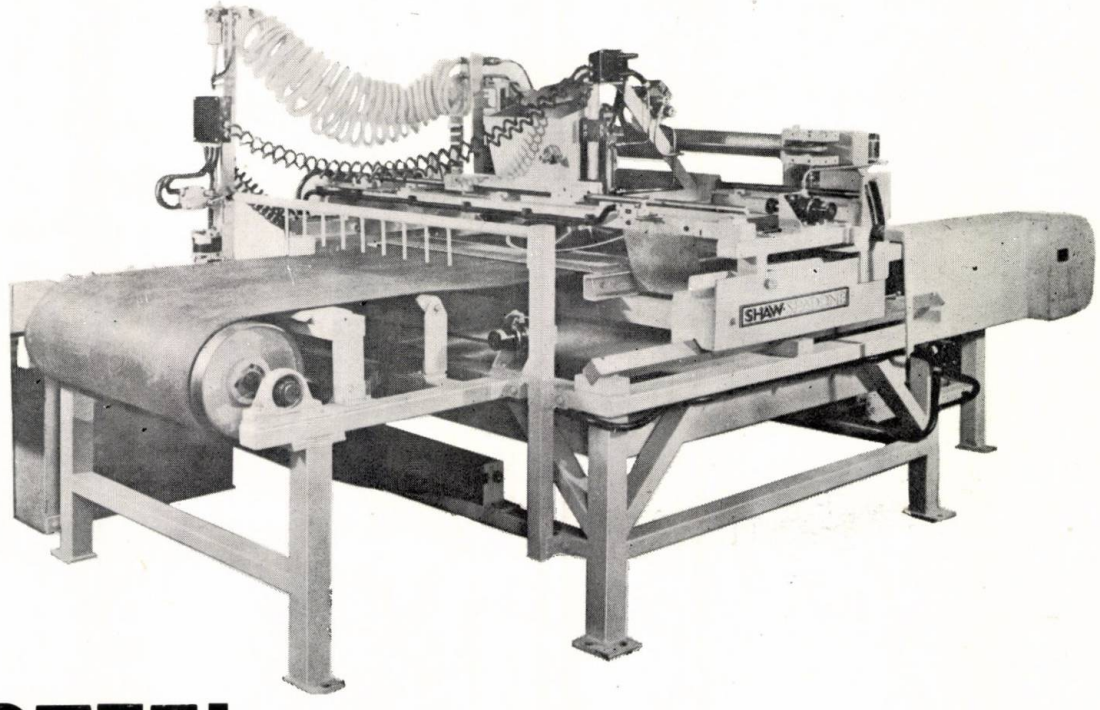
NIRO ATOMIZER

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Telef.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro . Telex: 5603

PUBLICOM

ECHIPAMENTUL SHAW-SPADONE

reprezintă ultima expresie a tehnicii în domeniul producţiei de anvelope



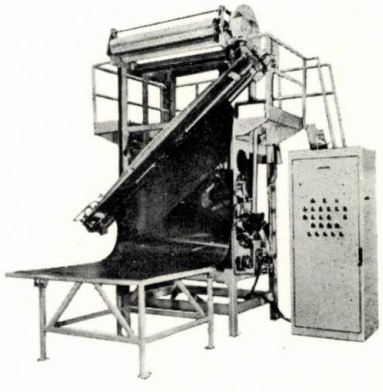
ASTFEL...

MAŞINA DE TĂIAT BENZI DE RULARE

Maşina de tăiat benzi de rulare Shaw-Spadone este concepută pentru viteze mari, de pînă la 22,5 m pe minut şi pentru tăieri de mare precizie pînă la 25 tăieri pe minut. Se recomandă pentru tăierea benzilor de rulare cu o lăţime de pînă la 36" (914 mm) şi grosime de pînă la 2" (51 mm).

MAŞINA DE TĂIAT ÎN DIAGONALĂ

Maşinile verticale de tăiat în diagonală sînt echipate cu dispozitive automate pentru evacuarea şi ajustarea materialelor realizînd tăierea materialelor la viteze mari, pe o lăţime de pînă la 60" (1524 mm) şi o lungime de pînă la 90" (2286 mm). Printre materialele tipice se numără cord de anvelope, textile de mare rezistenţă, ţesături din sîrmă, materiale Vee pentru curele.



Alte echipamente Shaw-Spadone: Maşini de îmbinare la capete a benzilor de rulare, maşini de tăiat şi stivuit şi o gamă completă de maşini de tăiat baloţi, de la bancuri mici, pînă la maşini mari automate.

FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

Firmă producătoare de echipamente pentru industria cauciucului şi materialelor plastice

Maşini individuale şi uzine complete, precum şi proiecte pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice.

Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi producţiei de maşini pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice ne permite să realizăm proiecte complete pentru uzine, inclusiv instalarea şi pornirea acestora.

Firma Francis Shaw dispune de service-uri în întreaga lume.

Francis Shaw & Co Ltd.
Centrala birourilor de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester. Tel. 061—223 1313.
Telex: 66—357
Birouri la Londra, Birmingham, Canada, România
Agenţii şi construcţii autorizate în toată lumea.

PUBLICOM

VIGANŌ

EXPLOSION PROOF

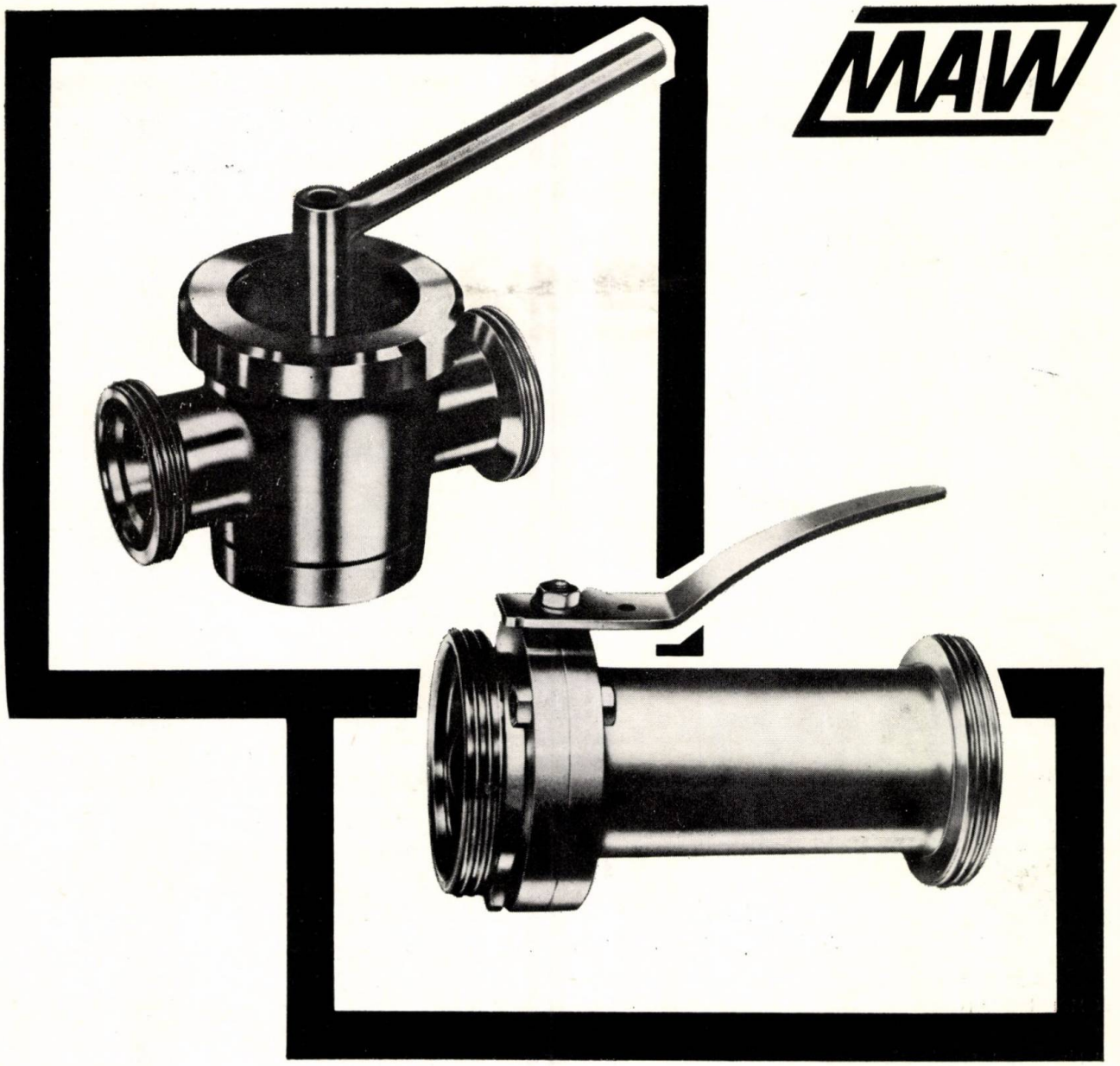
Metallurgica VIGANO' Div. ELE, electrical plants, materials and equipment explosion proof, vapor proof, water proof, according to : CEI Italia Electrotechnical Committee – VDE Verband Deutscher Elektrotechniker – NEC National Electrical Code – IEC International Electrotechnical Commission – NBUF National Board of Fire Underwriters – Laboratories Inc. – DIN Deutsche Normen – METALLURGICA VIGANO' Factories : 22044 INVERIGO (CO) Italia – Ph. 607.311 – 20124 Milan Commercial Dept. : Via F. Filzi. 2 – Ph. 651.733 – 651.746.

PROTEJATE CONTRA EXPLOZIEI

Metallurgica VIGANO' Div. ELE, instalații electrice, materiale și echipament protejat contra exploziei, contra aburului, contra apei, potrivit cu : CEI Comiteful electrotehnic italian – VDE Verband Deutscher Elektrotechniker – NEC National Electrical Code – IEC International Electrotechnical Commission – NBUF National Board of Fire Underwriters – Laboratories Inc. – DIN Deutsche Normen – Fabricile METALLURGICA VIGANO' : 22044 INVERIGO (CO) Italia – telefon 607.311 – 20124 Departamentul comercial Milano : Via F. Filzi, 2 – telefon 651.733 – 651.746.

Publicom

MAW



ARMĂTURI DIN R.D.G. Apreciate pe plan mondial

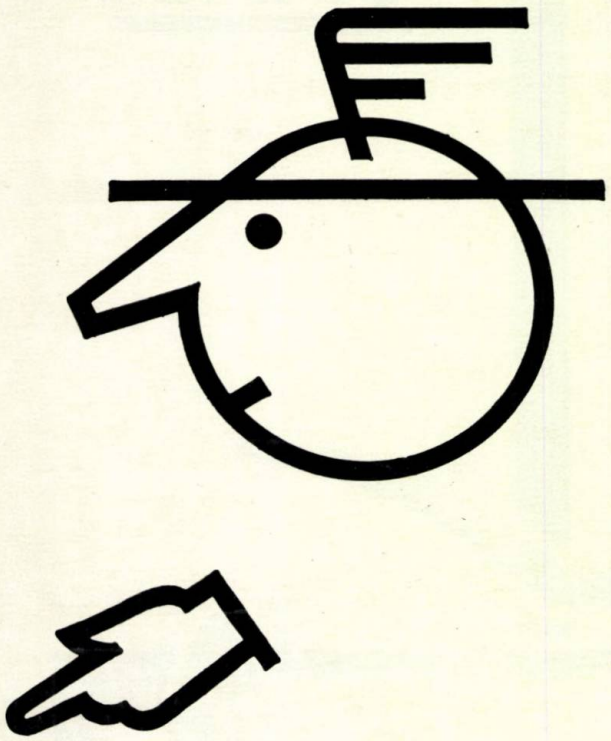
Sînt folosite cu succes în industria alimentară şi de delicatese evidenţiindu-se printr-o mare siguranţă de funcţionare. Aceste armături de înaltă tehnicitate garantează: precizie — eficacitate — securitate.

Informaţii suplimentare asupra sortimentului nostru de mare capacitate se pot obţine prin Reprezentanţa Comercială a R.D.G. în R.S.R. Calea Dorobanţi 14, Bucureşti

TechnoCommerz GmbH

VEB MAGDEBURGER ARMATURENWERKE „KARL MARX"
— Armaturenkombinat — DDR 3011 Magdeburg Exportator: Technocomerz GmbH 108 Berlin, Taubenstr. 7—9
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



V/O „SOJUZCHIMEXPORT" se ocupă de exportul unei largi game de produse chimice destinate diferitelor ramuri ale industriei și agriculturii, precum și de exportul produselor chimice de întreținere.

V/O „SOJUZCHIMEXPORT"

32/34, Smolenskaja-Senaja
Moscova G—200 Telex; 295, 296 Telefon: 244—22—84

TOATE PROBLEMELE DE DOZARE A LICHIDELOR, PULBERILOR ȘI FIBRELOR

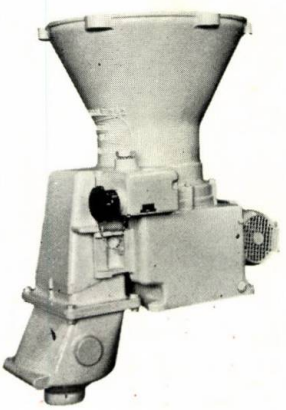
POMPE DOZATOARE

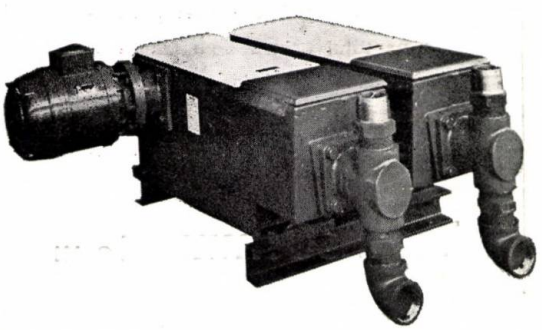
cu piston sau membrană,

debite de la 15 cm^3

la 6 m^3/h — presiuni pînă la 525 bar —

dosapro milton Roy





DOZATOARE DE PULBERI ȘI FIBRE

de la 0,2 la 65000 l/h, foarte mare precizie

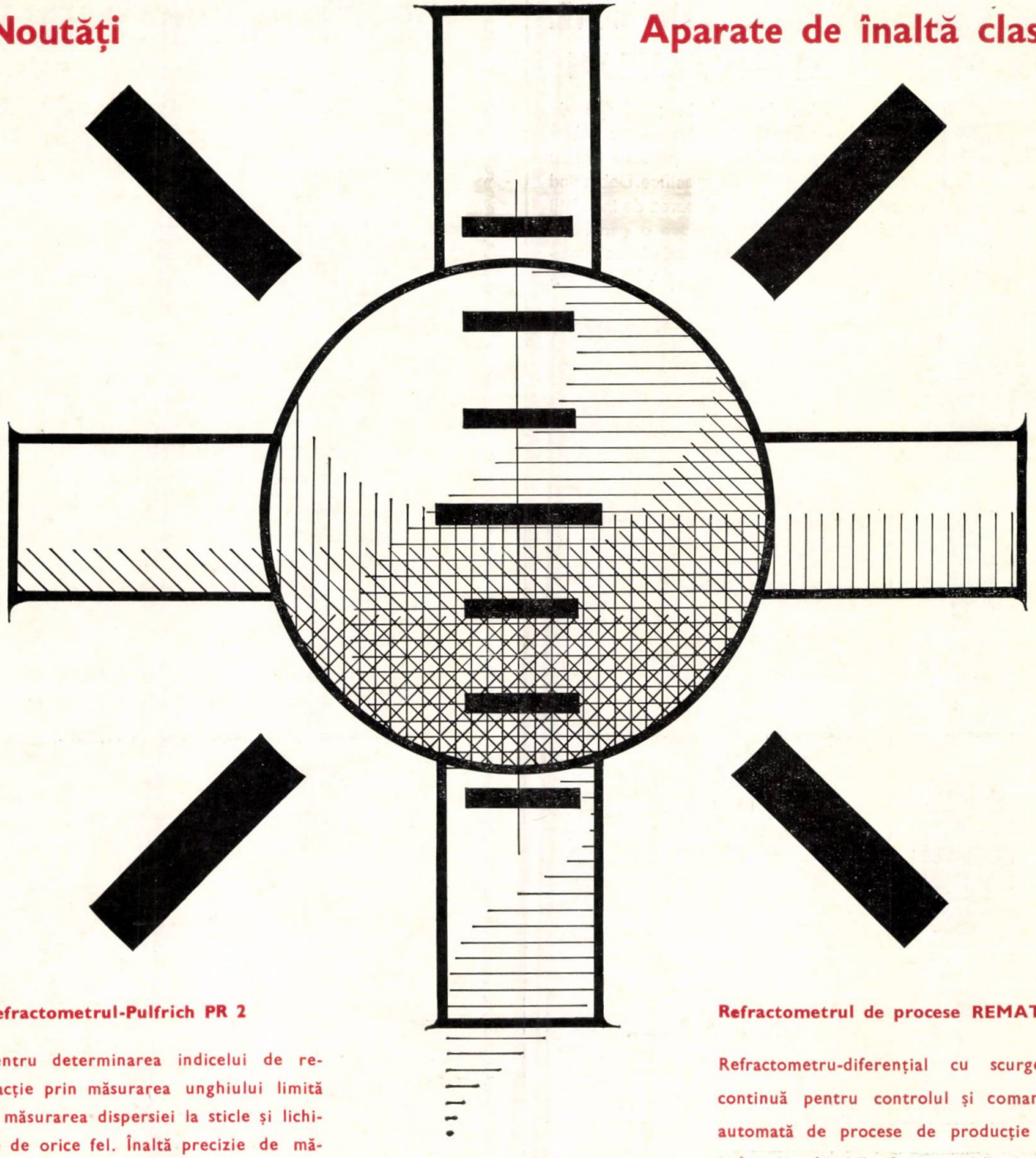
VĂ RUGĂM SĂ NE CONSULTAȚI

PENTRU INFORMAȚII FOARTE DETALIATE.

DOSAPRO Milton Roy, 3 — Rue d'Edimbourg 75, Paris 8-e FRANCE
TELEX: Dosary 28631

Noutăți

Aparate de înaltă clasă



Refractometrul-Pulfrich PR 2

pentru determinarea indicelui de refracție prin măsurarea unghiului limită și măsurarea dispersiei la sticle și lichide de orice fel. Înaltă precizie de măsurare, citire simplă, prelucrare simplă a datelor de măsură. În privința confortului de deservire este superior tuturor aparatelor de pe piața mondială.

Spectrofotometrul SPECORD UV-VIS

Aparat înregistrator cu două fascicole, complet automatizat, pentru domeniul spectral ultraviolet și vizibil. Putere de rezoluție mare, înaltă precizie fotometrică, cheltuială de timp minimă.

Refractometrul de procese REMAT

Refractometru-diferențial cu scurgere continuă pentru controlul și comanda automată de procese de producție în industria chimică, farmaceutică și alimentară. Funcționare simplă. Cheltuieli de întreținere reduse.

CARL ZEISS JENA

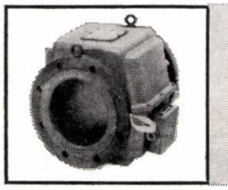
VEB Carl Zeiss JENA

Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

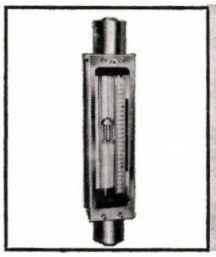
PRODUCTIA Dv. DEPINDE DE UN BUN CONTROL AL DEBITULUI SI NIVELULUI

Firma Brooks, fruntaşă în producţia de aparate de măsură şi contro pentru debite şi nivele, vă oferă aceste produse pentru satisfacerea nevoilor dv. specifice. Dobîndînd o vastă experienţă pe plan mondial în producerea de instalaţii de control al debitului, firma Brooks produce o gamă atît de largă de produse, încit vă poate recomanda în mod competent cel mai bun debitmetru pentru nevoile dv. individuale.



DEBITMETRU ELECTROMAGNETIC BROOKS-MAG

Debitmetru de mare capacitate şi înaltă precizie. Măsoară aproape toate lichidele, chiar miluri şi abrazive. Permite scurgerea nesti gherită. Nu este afectat de conductivitatea lichidului.

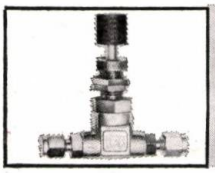


DEBITMETRU BROOKS CU TUB DE STICLA SI VIZIBILITATE DEPLINA

Caracteristicile instrumentului sînt: o construcţie foarte solidă protecţie de sticlă, flotoare şi tuburi complet interschimbabile.
GAMA DEBITELOR:
lichid - 0,05 cc/min pînă la 45 m^3/L.
gaz - 50 cc/min pînă la 400 N m^3/L.
Conducte de ocolore disponibile pentru capacităţi mai mari.

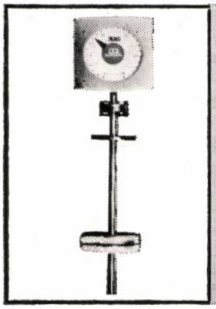
DEBITMETRU BROOKS - ARMAT CU TUBURI DE METAL

Compactitatea echipamentului asigură scurgerea nestingherită. Ideal pentru lichidele ce conţin solide, care tind să se cristalizeze. Aceste aparate de măsurat sînt folosite împreună cu instrumente indicatoare, transmiţătoare şi de integrare, strîns cuplate între ele.
GAMA DEBITELOR:
lichid - 0,18 - 570 m^3/L
gaz - 5,5 - 16500 Nm^3/L.



APARATUL BROOKS ELF

Echipamentul pentru debite extrem de mici cuprinde debitmetre, dispozitive de control, robinete de precizie cu ace, regulatoare şi calibroare pentru aplicaţii în laborator şi cromatografie.



MASURATOR DE NIVEL BROOKS - MAGLINK

Sistemul Brooks-Maglink pentru măsurarea nivelului lichidelor este proiectat pentru rezervoare presurizate sau vase deschise folosite în chimie. Exactitatea este de 1/2 % din adîncimea maximă a rezervo rului. Este folosit frecvent şi pentru măsurări interfaciale şi pentru serviciul criogenic.

Solicitati informaţii tehnice la:

BROOKS INSTRUMENT N.V.

P.P. BOX 56 - TEL. (08385) 19013 TELEX 45071
VEENENDAAL - HOLLAND

DE CE RAIMONDI?

PENTRU CĂ

prin experienţa noastră de peste 40 de ani, ne-am specializat în domeniul construcţiei de supape.

PENTRU CĂ

datorită nivelului calitativ superior este greu să se găsească supape mai bune pe piaţă.

PENTRU CĂ

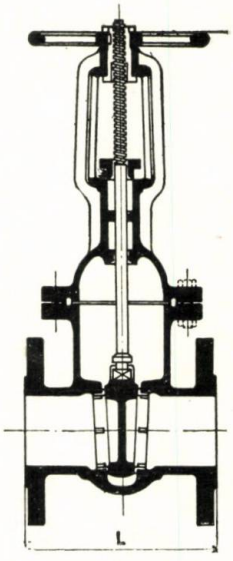
avem o gamă largă de produse, care cuprind vane de pînă la 60 ţoli conform normelor ASA, API, UNI şi DIN, precum şi supape fluture de pînă la 3 m. (Cereţi cataloagele noastre complete aduse la zi). Prin organizarea noastră eficientă putem examina şi rezolva cu uşurinţă toate problemele Dvs.

PENTRU CĂ

prin termenele noastre de livrare foarte scurte, vă putem garanta că toate supapele de uz curent se află pregătite în depozit.

PENTRU CĂ

prin preţurile noastre vă putem prezenta oferte capabile să facă faţă oricărei concurenţe



VIZITAŢI-NE!

Veţi găsi 700 de persoane la dispoziţia Dvs.

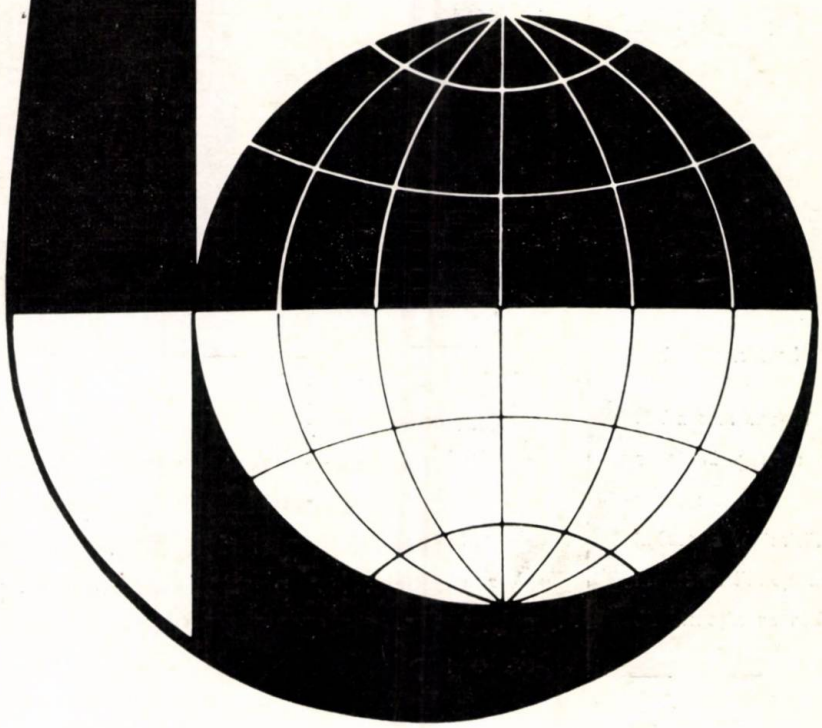
OFFICINE FONDERIE
CARLO RAIMONDI 8C. ş.a.
20145 Milano — Via Prati, 9 — ITALIA

PUBLICOM

Ciech

EXPORTĂ:

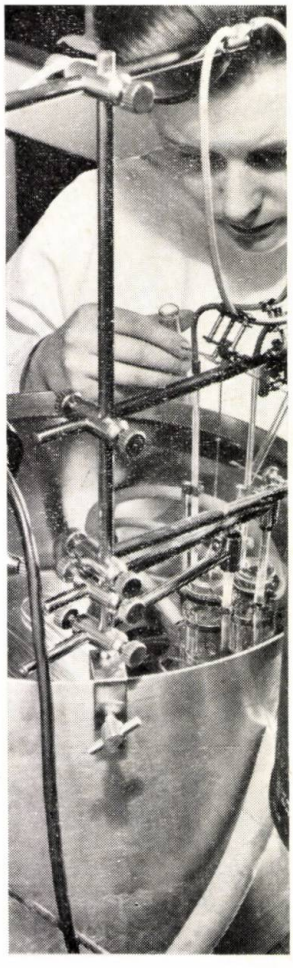
Produse farmaceutice
Coloranți
Vopsele, lacuri, emailuri
Produse cosmetice
Substanțe de protecție a plantelor
Substanțe organice
Substanțe chimice anorganice



CIECH — Import — Export Chimicale, Ltd.
Warszawa 1, Jasna 12, Poland, P.O. Box 271
Telegrame: CIECH — WARSZAWA
Telefon: 269001 ; Telex: 814 561

PUBLICOM

SANDOZ



Culorile vii fac parte integrantă din mediul nostru ambiant. Coloranții SANDOZ, pigmenții și produsele chimice pentru industria textilă, a pielăriei, hîrtiei, lacurilor și a materialelor plastice se bucură, prin calitatea și caracteristicile lor remarcabile, de o reputație mondială.

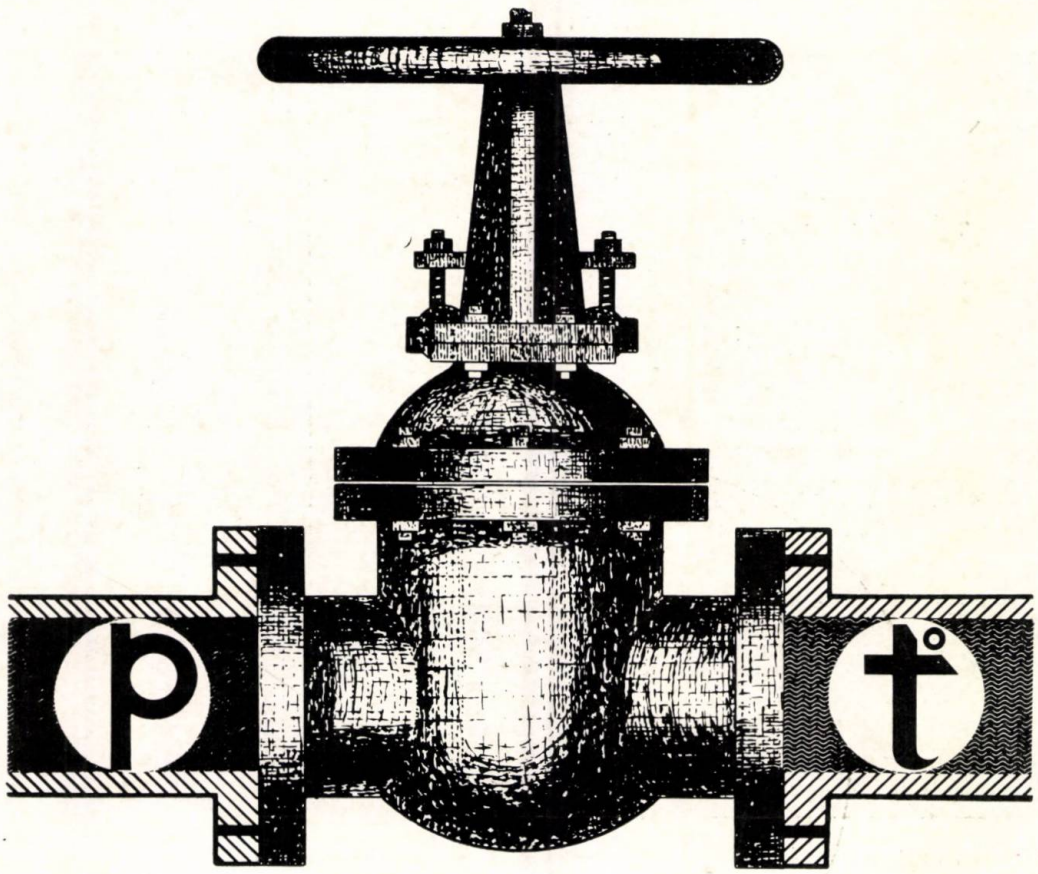
PUBLICOM

ROBINETELE DE ÎNALTĂ CALITATE
NU SE TEM DE COROZIUNE

SE REFERĂ LA:

– oțeluri inoxidabile și rezistente la acizi

– fontă cenușie căptușită (placată) cu floroplaste, polietilenă etc. (T de la –15°C la + 150°C)



TECHMASHEXPORT

ТЕХМАШЭКСПОРТ · TECHMASHEXPORT ·

ROBINETELE SÎNT SIGURE ÎN FUNCȚIONARE ȘI REZISTENTE

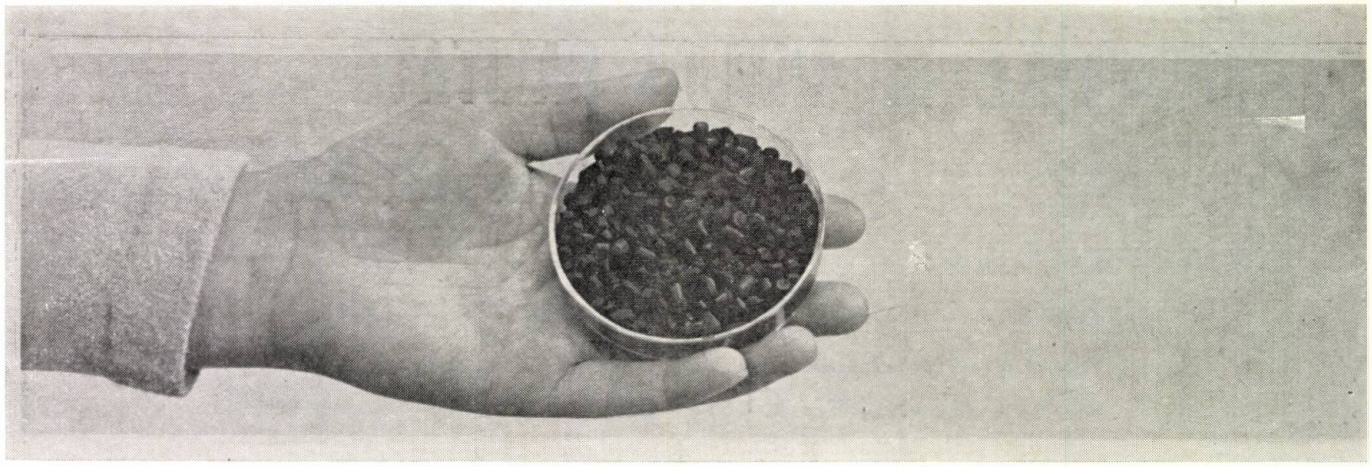
• CLAPETE • VANE • ROBINETE CU VENTIL PENTRU ÎNCHIDERE • REGLAJE DE SIGURANȚĂ

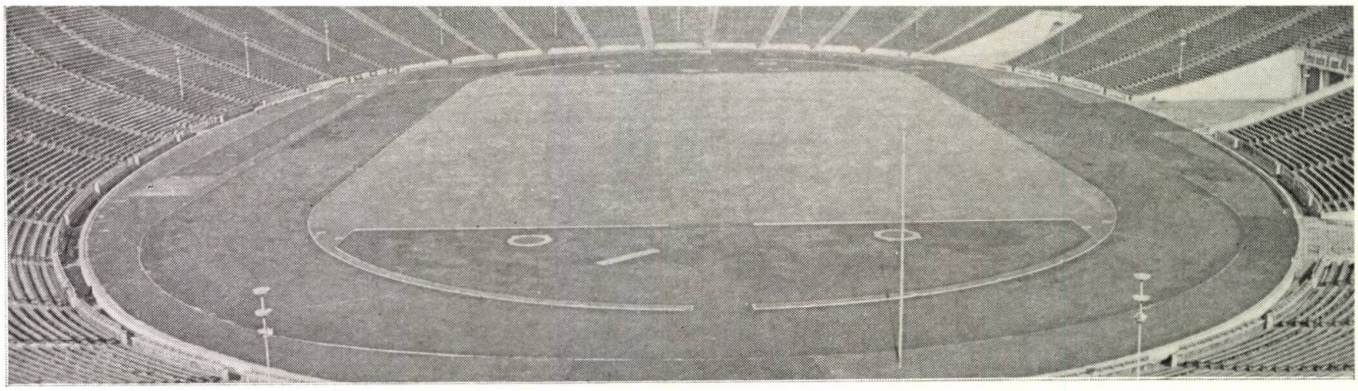
PENTRU DIVERSE PRESIUNI, TEMPERATURI ȘI DIFERITE TIPURI DE MOTOARE

EXPORTATOR: V/O TECHMASHEXPORT

35, STR. MOSFILMOVSKAIA — MOSCOVA V-330 — U.R.S.S. — Telex: 256

PUBLICOM





Activitatea acestui catalizator de purificare fină a gazelor cu conținut de hidrogen și anume îndepărtarea urmelor de oxigen, este determinată în primul rînd de suprafața mare interioară.

Fiecare dintre catalizatorii noștri este realizat pentru condițiile de reacție date și duce la rezultate optime.

Bunul renume al catalizatorilor (pe care bineînțeles îi și montăm în unele instalații) este rezultatul unei cercetări fundamentale de mare amploare, bine orientată.

Contactele 7748 de 32 g sînt de mărimea unui teren de football și active ca acești sportivi de performanță.

Producem catalizatori pentru: reformare; hidrofinare; desulfurare fină; convertire; izomerizare; sinteza metanolului; metanizare; hidrogenarea fenolului și diferite alte procese de hidrogenare; producerea de gaze pentru uz casnic; epurarea gazelor reziduale și hidrogenarea selectivă. Expozant la Tîrgul de la Leipzig în lunile mai și septembrie în incinta expoziției.

VEB Leuna-Werke
»Walter Ulbricht«
DDR 422 Leuna 3

Acest cupon se decupează și se trimite

Vă informăm detaliat asupra catalizatorilor.

Firma:.....

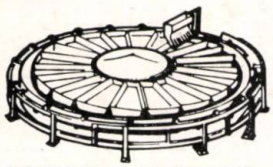
Numele:.....

Locul:.....

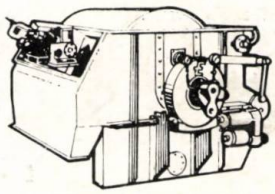
Secția: .....

Adresa:
V E B LEUNA — Werke
„Walter Ulbricht"
DDR 422 — Leuna 3
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

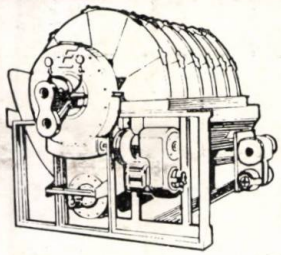
PUBLICOM



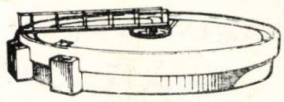
TILTING PAN FILTERS



PRECOAT FILTERS



AGIDISC-DISC FILTERS



CLARIFIERS

Filtre-taler, basculant; Filtre cu strat filtrant; Filtre cu discuri ogidisc; Dispozitive de limpezit.

EIMCO în Europa

Fruntașă pe plan mondial în domeniul echipamentului pentru separarea substanțelor solide de lichide,

VĂ OFERĂ:

— o gamă largă de echipamente necesare limpezirii sedimentării și filtrării continue cu vacuum, adecvate oricărui procedeu;

— o experiență acumulată, timp de mai bine de o jumătate de secol, în întreaga lume;

— posibilitatea de a vă procura aceste produse din orice țară.

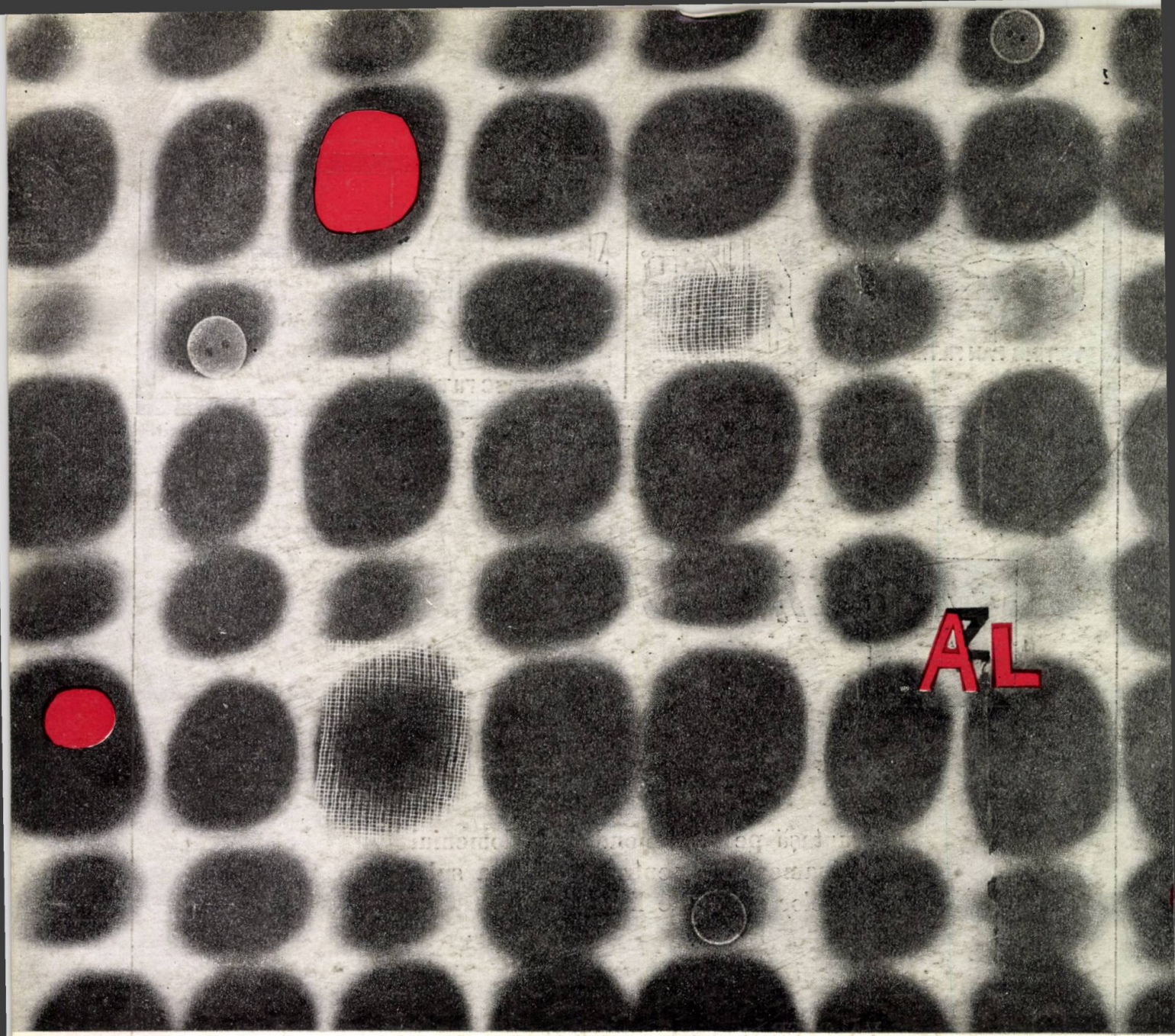
FRANCE
EIMCO (FRANCE)
2, Rue de Clichy
Paris 9e
Paris 874 69 47

GERMANY
EIMCO G.m.b.H.
Dusseldorf
Berliner Allee 23
Dusseldorf 84614

ITALY
EIMCO INDUSTRIALE S.p.A.
20067 Tribiano
Milan
Milan 9064 2341

UNITED KINGDOM
EIMCO (Great Britain) LTD.
Station Road
St Neots Hunts
St Neots 3461

PUBLICOM



COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  - tip 99 min. 99% vol. oxigen
  - tip 98 min. 98% vol. oxigen
  - tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  - calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  - calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU:
  - îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
  - umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  - calitatea I — min. 99,8% amoniac
  - calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  - tip 25 — min. 25% amoniac
  - tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  - tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  - tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  - tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

MUNICIPIUL RÎMNICU VÎLCEA

Județul Vîlcea

Obține pe baza unor tehnologii moderne de un înalt nivel tehnic următoarele produse:

1. PRODUSE DE OXO-SINTEZĂ CU CALITĂȚI SUPERIOARE:

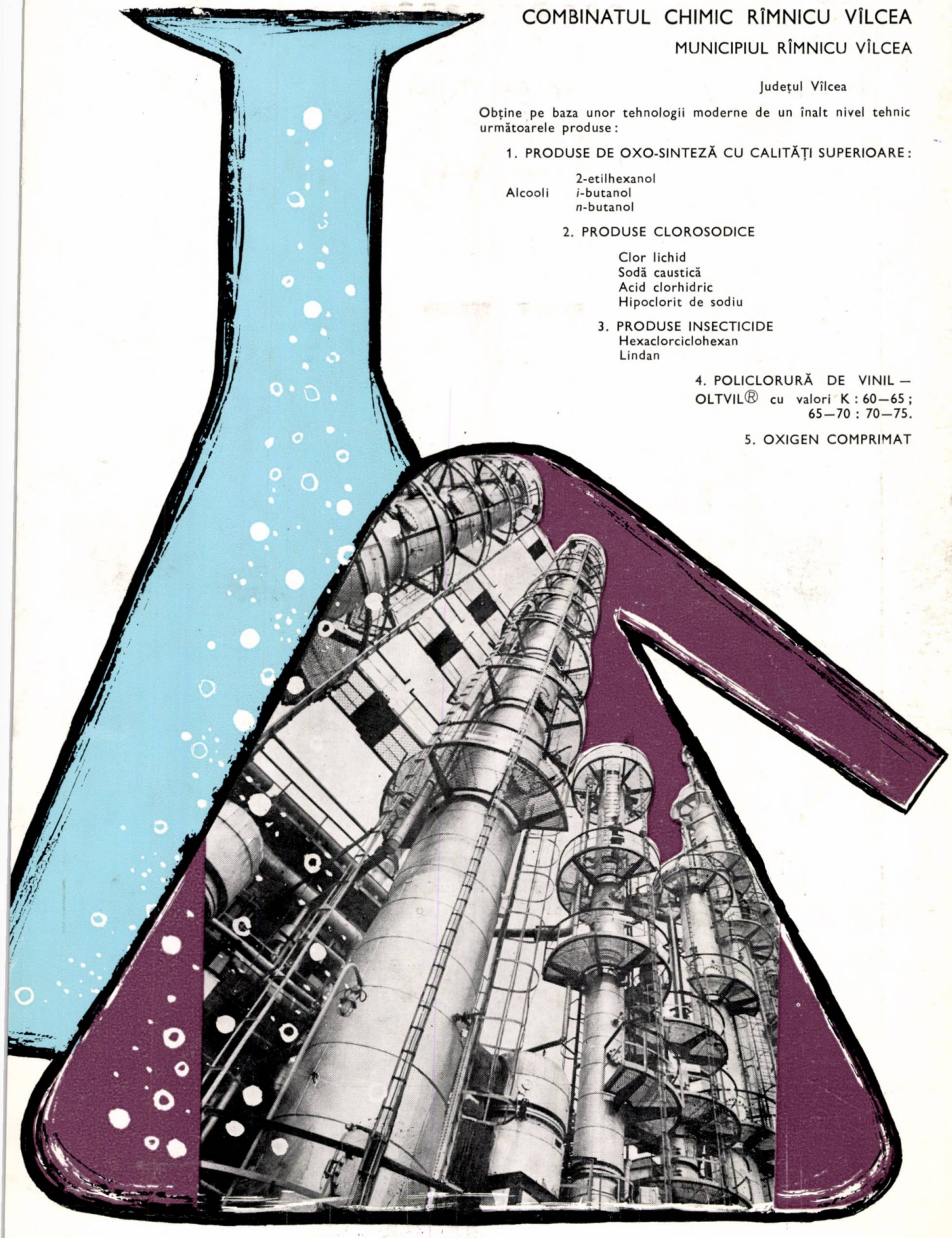
Alcooli
- 2-etilhexanol
- *i*-butanol
- *n*-butanol

2. PRODUSE CLOROSODICE
- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Hipoclorit de sodiu

3. PRODUSE INSECTICIDE
- Hexaclorciclohexan
- Lindan

4. POLICLORURĂ DE VINIL — OLTVIL® cu valori K: 60—65; 65—70; 70—75.

5. OXIGEN COMPRIMAT

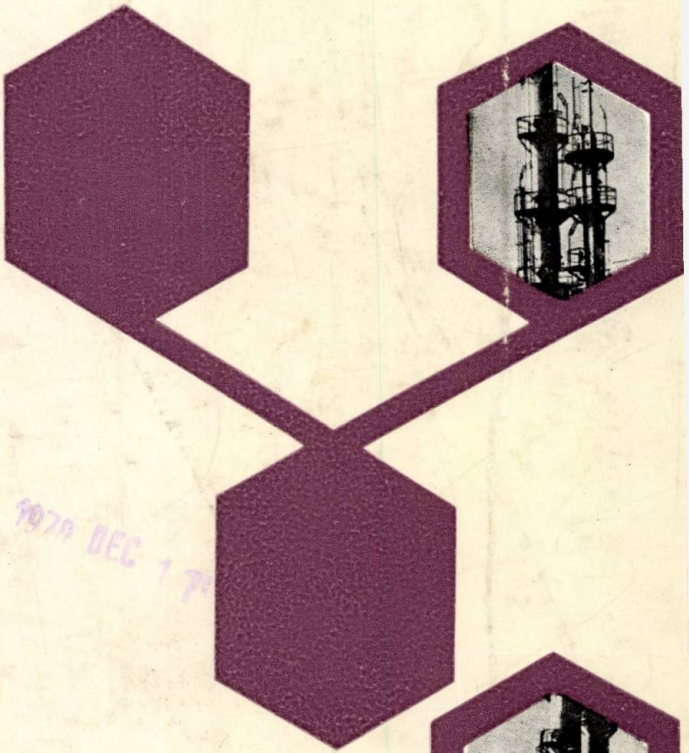


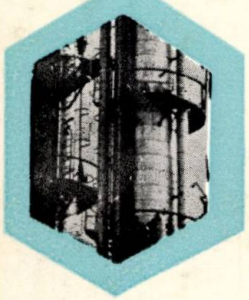
CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE FĂGĂRAȘ
FĂGĂRAȘ JUD. BRAȘOV

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

LIVREAZĂ:

— Amoniac
— Acid azotic 98%
— Sulfat și hidrat de hidrazină
— Bicarbonat de amoniu tehnic
— Bicarbonat de amoniu alimentar
— Acid sulfuric tehnic
— Acid sufuric fumans (oleum)
— Acid sulfuric pentru acumulatori
— Metanol de sinteză
— Formaldehidă tehnică
— Paraformaldehidă
— Hexametilentetramină tehnică și farmaceutică
— Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P.R. și C)
— Rășini ureoformaldehidice pentru hîrtie (Urelit H.M. și H.E.)
— Rășini ureoformaldehidice pentru împîsliturі de sticlă (Urelit I.S.)
— Rășini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)





— Schimbători de ioni:
  — Vionit CS-3 — cationit puternic acid
  — Vionit AT-1 — anionit puternic bazic
  — Vionit AS-1 — anionit mediu bazic
— Nitroceluloze:
  N.C. umectată cu etanol (E 510, E 620, E 730, E 950, E 1440)
  N.C. plastifiată pentru lacuri
  N.C. pigmentată: albă, galbenă, albastră, verde, roșie și neagră
  N.C. pentru celuloid
  N.C. pentru explozivi minieri

E 1446

R

REVISTA DE CHIMIE

RETRAALVA

OCTOMBRIE 1970
VOL. 21, p. 585—664
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

10

Culoare + Tioxide = Strălucire

PIGMENTII TIOXIDE dau o colorație albă strălucitoare, culori vii și nuanțe pure pentru o mare varietate de produse moderne.* Economia în consum este asigurată printr-o opacitate excepțional de înaltă.

** Vopsele și cerneluri, hîrtie, materiale plastice și cauciuc, fibre și fire textile, aplicații pe sticlă, cosmetice etc.*

BTP TITANIUM PIGMENTS

British Titan Products

COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

181 RM — 4A

E 1446

Nr. 10
OCTOMBRIE
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

I. V. NICOLESCU 585—587 **Al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială**

CONFERINŢE PLENARE

AL. BOABĂ 588—591 **Chimie şi progres**

I. G. MURGULESCU 592—695 **Chimia fizică în serviciul industriei chimice**

M. FLORESCU 596—601 **Eficienţa economică a cercetării ştiinţifice**

* * *

S. MAGER 603—608 **Rezonanţa magnetică nucleară. Aplicaţii în chimia organică**

L. BADEA 609—613 **Model matematic pentru optimizarea bilanţului de materiale al unei instalaţii chimice cu ajutorul programării dinamice**

V. V. JINESCU şi GH. JINESCU 615—620 **Elemente de calcul funcţional la agregatele cu tambur rotativ**

E. WINKLER 621—625 **Elemente de calcul rapid pentru instalaţii de ardere cu gaz metan, în cuptoarele din industria chimică**

D. GRIGORIU şi M. BOGDAN 627—630 **Contribuţii la calculul căldurilor parţial molare de amestecare, la diluţie infinită**

A. PAVEL 631—636 **Indicatori tehnico-economici ai depozitării gazelor lichefiate**

R. POPESCU 637—638 **Determinarea compuşilor cloruraţi ai benzenului cu ajutorul cromatografiei de repartiţie gaz-lichid**

M. MOLDOVAN şi I. HORAK 639—641 **Determinarea fierului metalic al oxidului feros şi al oxidului feric din arsură şi din pulbere de fier redus**

N. TEODORESCU şi E. TUDOR 645—646 **Studiul analitic al medicamentelor cu funcţie amină primară —NH_2, liberă. VII. O nouă metodă pentru dozarea acidului *p*-aminobenzoic (vitamina H′, P.A.B.)**

SCURTE COMUNICĂRI

A. GIOABĂ şi O MAIOR: *Obţinerea unor fenoxatelurin-10,10-dihalogenuri* *p. 613*

I. GRECU şi M. BOJIŢĂ: *O nouă metodă de determinare a sulfatului de guanetidină* *p. 642*

G. BALICA şi L. CIOBANU: *Contribuţii la microdozarea fotocolorimetrică a acetonei* *p. 643*

CRONICĂ

647—648

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...

649—655

DOCUMENTARE

656—661

RECENZII

662

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI SI VOPSELE

FABRICA

ANTICOROZIVUL

PRODUCE

- Elaborează materiale și procedee de aplicare menite să apere suprafețele de metal, beton și lemn de acțiunea agenților chimici agresivi.

— Produce armături și pompe anticorosive din metale protejate anticorosiv, grafit impregnat, cît și din materiale plastice rezistente la agenți corosivi.

— Confecționează din materiale plastice utilaje și construcții rezistente la agenți chimici.

— O gamă largă de chituri și mortare rezistente la diverse medii corosive.

— Adezivi necesari aplicării protecțiilor și confecționării unor utilaje.

— Cauciuc spongios pentru diverse scopuri.

FABRICA « ANTICOROZIVUL »
BUCUREȘTI, ȘOS. VITAN Nr. 112

CONTENTS

I. V. NICOLESCU
The 39th International Congress of Industrial Chemistry (Chronicle).... 585

AL. BOABĂ
Chemistry and Progress 588

I. G. MURGULESCU
Physical chemistry in the service of chemical Industry 592

M. FLORESCU
The economical efficiency of the scientific research 596

S. MAGER
The nuclear magnetic resonance. Applications in organic chemistry..... 603

L. BADEA
A mathematical model for optimizing the material balance of a chemical plant by means of dynamic programming .. 609

V. V. JINESCU, GH. I. JINESCU
Functional calculus elements in rotary-drum units 615

E. WINKLER
Rapid calculus elements for methane-gas combustion plants in the furnaces of the chemical industry 621

D. GRIGORESCU, M. BOGDAN
Contributions to the calculus of partially molar mixing heats at infinite dilution 627

A. PAVEL
Technical and economic indexes of liquefied gas storing 631

R. POPESCU
The determination of the chlorinated compounds of benzene by means of gas-liquid distribution chromatography 637

H. MOLDOVAN, I. HORAK
Determining the metallic iron, the ferrous oxyde and the ferric oxide from the cinder and from the reduced iron powder.. 639

N. TEODORESCU, E. TUDOR
The analytic study of medicaments with primary amine function—free NH. VII. A new method for the determination of the p-aminobenzoic acid (vitamin H.P.A.B.) 645

BRIEF REPORTS

A. GIOABĂ O. MAIOR
Obtention of some phenoxaltellurin-10, 10-di-halogens 613

I. GRECU, M. BOJIȚĂ
A new method of determining the guanetidine sulphate 642

GH. BALICA, L. CIOBANU
Contribution to the photocolorimetric microdetermination of acetone..... 643

S. M a g e r: **The nuclear magnetic resonance. Applications in organic chemistry**

The paper represents an introduction into the field of nuclear magnetic resonance issued from the necessity of presenting to the chemists in an accessible form the phenomenon itself (as far as this is necessary for being used in chemical research) and especially its applications and utility in elucidating the structure and reactivity of organic compounds. One presents the general principles of RMN spectroscopy and discusses the problem of the nuclear spin and of its behaviour in the magnetic field, the problem of the number, intensity and position of RMN signals in the spectrum, as well as the problem of signal splitting within the framework of the fine structure due to the spin-spin coupling. The possibilities of simplifying the complex RMN spectra by isotopic substitution and double resonance are also mentioned. The utilisation of RMN spectroscopy in the field of organic chemistry is exemplified by presenting the way of establishing the structure of organic substances, some studies connected with the protonic exchange phenomena and of some others in the field of the conformational analysis and of molecular associations formed by hydrogen bonds.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 603
D.C. 543.422.25 : 547.1

L. B a d e a: **A mathematical model for optimizing the material balance of a chemical plant by means of dynamic programming.**

The paper deals with a general mathematical model for optimizing the material balance of a chemical plant by means of the dynamic programming.

A technological scheme is considered for a stationary process with n phases in which the raw materials, the intermediary and finished products which represent the material flow are mixtures of A, B, C ... W compositions.

The phases n and n-1 are considered to the a whatever N stage of the technological scheme.

For simplification purposes, one presents the equations which explain the objetive function and the material balance restriction for the N stage in two cases that allow a generalisation, namely:

1. The stage n is a phase of the technological process in which no chemical change takes place and the stage (n-1) is a phase in which a change (chemical reaction) occurs, and.

2. Both the n and n-1 phases are phases of the process in which no chemical changes take place.

For the phases in which no chemical changes take place, the global material balance equations are checkod and so are those for each component, whereas for the phases in which chemical changes take place only the global balance equations are checked.

A mathematical model results which can be solved by linear programming using a calculus programme based on the Simplex algorhythm.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 609
D.C. 65.012.122 : 66

V. V. J i n e s c u, G h. I. J i n e s c u: **Functional calculus elements in rotary-drum units.**

In this paper are established: a relation for calculating the capable time of the rotary-drum unit, a relation for the technological time of the rotary-drum unit in the case of a thermic transfer process as well as some relations for calculating the number of drum rotations and the flow. The relations established express the dependance of the value calculated on drum dimensions, on the physical properties of the processed material, on the drum filling degree and on the parameters characterizing the development of the process which takes place in the drum.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10. p. 615
D.C. 66.047.57.001.24

E. W i n k l e r: **Rapid calculus elements for methane-gas combustion plants in the furnaces of the chemical industry.**

Starting from the specific character of the chemical industry, one indicates a grapho-analytical calculus of methane-gas combustion taking into account the preheating degree of the agents introduced into the furnace the temperature regime in the furnace and the useful heat required. The influence of the different parameters on the output and fuel consumption is pointed out.

The method can be useful for technological calculus as well as for furnace designing in the chemical industry and other fields.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 621
D.C. 66.041.36.001.24

D. G r i g o r i u, M. B o g d a n: **Contribution to the calculus of partially molar mixing heats at infinite dilution.**

The activity coefficients at infinite dilution of some hydrocarbons in polar and non-polar solvents, obtained experimentally or calculated from known relations are compared. At the same time, some excess thermodynamic magnitudes are calculated and the possibility is discussed of deducing the partial molar mixing heats at inflnite dilution, on the basis of a relation previously deduced by the authors comparatively with the values obtained from usual equations.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 627
D.C. 536.66 : 66.063.8

СОДЕРЖАНИЕ

И. В. ИКОЛЕСКУ:
39-Международный Конгресс по Промышленной Химии. (Хроника) **585**

АЛ. БОАБЭ:
Химия и прогресс **588**

И. Г. МУРГУЛЕСКУ:
Физическая химия на службе химической промышленности **592**

М. ФЛОРЕСКУ:
Экономическая эффективность научного исследования **596**

С. МАГЕР
Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии **603**

Л. БАДЯ
Математическая модель для оптимизации баланса материалов химической установки при помощи динамического программирования **609**

В. В. ЖИНЕСКУ, Г. И. ЖИНЕСКУ
Элементы функционального расчета у агрегатов с ротативным барабаном **615**

Е. ВИНКЛЕР
Элементы скоростного расчета для установок по нагреву печей газом метаном в химической промышленности **621**

Д. ГРИГОРИУ, М. БОГДАН
К вопросу расчета частично молярных смешанных теплот при безконечном разбавлении **627**

А. ПАВЕЛ
Технико-экономические показатели хранения разжиженных газов **631**

Р. ПОПЕСКУ
Определение хлорированных составных бензола при помощи газожидкостной распределительной хроматографии **637**

М. МОЛДОВАН, И ХОРАК
Определение металлического железа и железистой окиси и окиси железа в сжигании и железной редуцированной пыли **639**

Н. ТЕОДОРЕСКУ, Е. ТУДОР
Аналитическое изучение медикаментов с функцией первичного амина-свободный NH. VII. Новый метод по дозированию р-аминобензойной кислоты (Витамин H. P. A. B.) **645**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ДЖИОАБЭ, О. МАЙОР
Получение ряда дигалоген-фенокселурина-10,10 ..... **613**

И. ГРЕКУ, М. БОЖИЦЭ
Новый метод определения слуьфата гуанетидина **642**

Г. БАЛИКА, Л. ЧОБАНУ
К вопросу фотоколориметрического дозирования ацетона **643**

С. Магер: **Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии.**

Работа является введением в область ядерного магнитного резонанса, где необходимо представить химику-органику в доступной форме явление само по себе (в пределах в которых это необходимо для того что-бы можно им пользоваться в химических исследованиях) и больше всего для приложения и применяемости при уяснении структуры и реактивности органических соединении. Приводятся общие принципы Я. М. Р. спектроскопии, с обсуждением вопроса ядерного спина и его поведения в магнитном поле, вопрос числа, интенсивности и положения сигналов Я. М. Р. в спектре, а также вопрос расщепления сигналов в рамках тонкой структуры, благодаря спин-спиновому соединению. Упоминаются возможности упрощения сложных Я. М. Р. спектров, путем техники изотопного замещения и двойного резонанса. Применение Я. М. Р. спектроскопии в области органической химии показано на примерах, с указанием способа определения структур органических веществ, ряда изучении связанных с явлением протонного изменения и других явлении в области конформационального анализа и молекулярных ассоциации созданных через водородные связи.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 603
Д.К.543. 422.25 : 547.1

Л. Бадя: **Математическая модель для оптимизации баланса материалов химической установки при помощи динамического программирования.**

В статье относятся к общей математической модели для оптимизации баланса метериалов химической установки при помощи динамического программирования. Берется технологическая схема для стационарного процесса с n фазами в котором: сырье, подсобные продукты и готовые изделия, которые составляют поток материалов являются композиционными смесями А, Б, В, ... Я. Полагают что фазы n и n-1 составляют какую то стадию N технологической схемы. Для упрощения приводят уравнения которые представляют объективно функцию и ограничения баланса материалов, для стадии N в двух случаях, в которых можно применить обобщение, а именно: 1) когда фаза n является фазой технологического процесса в котором не имеется никакого химического превращения, а фаза (n—1) является фазой в которой происходит превращение (химическая реакция) и 2) когда фаза п и фаза (n—1) являются фазами процесса в котором не происходят химические превращения. Для фаз в которых не происходят химические превращения проверяются общие уравнения, как для баланса материалов так и для каждого компонента в отдельности, в то время как в фазах в которых происходят химические превращения проверяют лишь общие уравнения баланса. Получается математическая модель которую можно решить при помощи линейного программирования, применяя программу расчета основанного на алгоритме Симплекс.

Rev. Chim. **21**, 1970, p. 10 609
Д.К. 65.012.122 : 66

В. В. Жинеску, Г. И. Жинеску: **Элементы функционального расчата у агрегатов с ротативным барабаном**

В содержании стати установливаются: отношение для расчета полезного времени агрегата с ротативным барабаном, отношение для технологического времени агрегата с ротативным барабаном в случае процесса термической передачи, а также и отношения для расчета оборота необходимого для барабана и для дебита. Установленные отношения выражают зависимость величины которую расчитывают от размеров барабана, от физических свойств переработанного материала, от степени наполнения барабана и от параметров которые характеризуют развертывание процесса который происходит в барабане.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10 p. 615
Д.К. 66.047.57.001.24

Е. Винклер: **Элементы скоростного расчета для установок по нагреву печей газом метаном в химической промышленности**

Исходя из специфики химической промышленности, указывается способ графо-аналитического расчета топки газом метаном, принимая во внимание степень предварительного подогрева веществ которые вводят в топку, режим температуры в печи и полезную потребную теплоту, выявляя влияние различных параметров на термический коэффициент и на расход топлива. Этот материал может служить для технологических расчетояв, а также и для проектирования печей, как для химической промышленности, так и для других отраслей.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 621
Д.К. 66.041.36.001.24

Д. Григориу, М. Богдан: **К вопросу расчета частично молярных смешанных теплот при безконечном разбавлении**

В работе сравнивают коэффициенты действия при безконечном разбавлении ряда углеродов в полярные и неполярные растворители, полученные опытным путем, или расчитанные известными отношениями. Одновременно расчитывают термодинамические избыточные величины и обсуждают возможность вывести смешанно-частично молярные теплоты при безконечном разбавлении на основе отношения выведенного ранее авторами, по сравнению с величинами полученными из обычных уравнении.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 627
Д.К. 536.66 : 66 063.8

INHALT

I. V. NICOLESCU

39. Internationaler Kongress für Industrialchemie (Chronik) 585

AL. BOABĂ

Chemie und Fortschritt..... 588

I. G. MURGULESCU

Physische Chemie im Dienste der chemischen Industrie 592

M. FLORESCU

Ökonomische Leistung der wissenschaftlichen Forschung..... 596

S. MAGER

Magnetische Kernresonanz. Anwendung in der organischen Chemie..... 603

L. BADEA

Mathematisches Modell für die Optimalgestaltung der Materialbilanz einer chemischen Anlage mit Hilfe der dynamischen Programmierung 609

V. V. JINESCU, GH. I. JINESCU

Elemente der Funktionalberechnung bei Aggregaten mit Drehtrommel..... 615

E. WINKLER

Elemente der Schnellberechnung für Brennstoffanlagen mit Methangas in den Öfen der chemischen Industrie..... 621

D. GRIGORIU, M. BOGDAN

Beiträge zur Berechnung der teilweise molaren Vermischungswärme bei unendlicher Verdünnung 627

A. PAVEL

Technisch-wirtschaftliche Kennziffern der Lagerung verflüssigter Gase..... 631

R. POPESCU

Bestimmung der chlorierten Bestandteile des Benzols mit Hilfe der Verteilungschromatographie Gas-Flüssig 637

M. MOLDOVAN, I. HORAK

Bestimmung des metallischen Eisens, des Ferrooxyds und des Ferrioxyds im Zunder reduziertem Eisenpulver 639

N. TEODORESCU, E. TUDOR

Analytische Untersuchung der Arzneimittel mit freier primärer NH_2 – Aminfunktion. VII. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der p-Aminobenzolsäure (Vitamin H.P.A.B) 645

KURZREFFERATE

A. GIOABĂ, O. MAIOR

Gewinnung einiger Phenoxatellurin-10, 10-Dihalogene 613

I. GRECU, M. BOJIȚĂ

Ein neues Bestimmungsverfahren des Guanidinsulfats 642

G. BALICA, L. CIOBANU

Beiträge zur photokolorimetrischen Mikrodosierung des Azetons 643

S. Mager: **Magnetische Kernresonanz. Anwendung in der organischen Chemie**

Die Arbeit stellt eine Einführung in den Bereich der magnetischen Kernresonanz dar, in Anbetracht der Notwendigkeit, den Fachleuten auf dem Gebiet der organischen Chemie den eigentlichen Vorgang zu erläutern, damit dieser Prozess in der Chemieforschung, vor allem bei der Bestimmung der Struktur und der Reaktivität der organischen Verbindungen angewandt werden kann. Es werden die allgemeinen Grundsätze der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie dargelegt und das Problem des Nuklearspins und dessen Verhalten im magnetischen Feld, die Intensität und die Stellung der Spektroskopiesignale, sowie das Problem der Aufspaltung der Signale im Rahmen der Feinstruktur, als Folge der Spin-Spin-Kupplung, erläutert. Es wird auch auf die Möglichkeit hingewiesen, diese komplexen Spektren durch die Technik der isotopischen Substitution und der Doppelresonanz zu vereinfachen. Die Anwendung der Kernresonanz-Spektroskopie im Bereich der organischen Chemie wird durch die Darstellung der Bestimmungsweise der Struktur organischer Stoffe, durch Untersuchungen des Protonenaustausches, der Strukturanalyse und der, durch Wasserstoffbindungen gebildeten Molekularvereinigungen veranschaulicht.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 603
D.K. 543.422.25 : 547.1

L. Badea: **Mathematisches Modell für die Optimalgestaltung der Materialbilanz einer chemischen Anlage mit Hilfe der dynamischen Programmierung**

Der Verfasser beschreibt ein allgemeines mathematisches Modell für die optimale Aufstellung der Materialbilanz einer Chemieanlage mit Hilfe der dynamischen Programmierung.
Es wird ein technologisches Schema für einen stationären Prozess mit *n* Phasen angenommen, bei dem die Rohstoffe, Zwischenerzeugnisse und Endprodukte, die den Materialfluss darstellen, Gemische der Zusammensetzungen A, B, C, ... W sind. Es wird angenommen, dass die Phasen *n* und *n* ein gewisses N-Stadium des technologischen Schemas darstellen. Zwecks Vereinfachung werden die Gleichungen dargelegt, die in objektiver Weise die Funktion und Einschränkungen der Materialbilanz für das N-Stadium, in zwei Fällen, die eine Verallgemeinerung gestatten, zum Ausdruck bringen u.z.:

1. Die *n*-Phase ist eine Phase des technologischen Prozesses, in der keine chemische Umwandlung eintritt, während in der Phase (*n*-1) eine Umwandlung (chemische Reaktion) stattfindet.

2. Sowohl die *n*-Phase als auch die Phase (*n*-1) sind Phasen des Prozesses, in denen keine chemischen Umwandlungen stattfinden.

Für die Phasen ohne chemische Umwandlungen werden sowohl die globalen Gleichungen der Materialbilanz, als auch die Gleichungen für jeden einzelnen Bestandteil nachgewiesen, während für die Phasen mit chemischen Umwandlungen nur die globalen Bilanzgleichungen nachgeprüft werden.
Daraus geht ein mathematisches Modell hervor, das durch lineare Programmierung mit Hilfe eines, auf den Simplex-Algorythmus fussenden Berechnungsprogramm gelöst werden kann.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 609
D.K. 65.012.122 : 66

V. V. Jinescu, Gh. I. Jinescu,: **Elemente der Funktionalberechnung bei Aggregaten mit Drehtrommel**

Die Verfasser stellen eine Relation für die Berechnung der Betriebszeit des Aggregats mit Drehtrommel, eine Relation für die technologische Zeit des Aggregats im Falle eines Prozesses der Wärmeübertragung sowie eine Relation für die notwendige Drehzahl der Trommel und für die Leistung auf. Die aufgestellten Relationen bringen die Abhängigkeit der errechneten Grösse, von den Abmessungen der Trommel, den physikalischen Eigenschaften des Werkstoffs, dem Füllungsgrad der Trommel und den Parametern des, in der Trommel vorsichgehenden Prozesses zum Ausdruck.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 615
D.K. 66.047.57.001.24

E. Winkler: **Elemente der Schnellberechnung für Brennstoffanlangen mit Methangas in den Öfen der chemischen Industrie.**

Der Verfasser legt eine grapho-analytische Berechnungsmethode der Erdgasverbrennung die für die chemische Industrie spezifisch ist, dar.
Es wurden folgende Faktoren in Betracht gezogen: Vorerwärmungsgrad der Stoffen, die in die Feuerung eingeführt werden, der Temperaturverlauf im Ofen und notwendige Nutzwärme. Gleichzeitig wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Ausbeute und Verbrauch des Brennstoffs hervorgehoben.
Diese Arbeit dient zu technologischen Berechnungen und dem Entwurf der Öfen in der chemischen Industrie und in anderen Industriebereichen.

Rev. Chim **21**, 1970, nr. 10, p. 621
D.K. 66.041.36.001.24

D. Grigoriu, M. Bogdan: **Beiträge zur Berechnung der teilweise molaren Vermischungswärmen, bei unendlicher Verdünnung**

Die Verfasser vergleichen die Wirkkoeffizienten bei der unendlicher Verdünnung einiger Kohlenwasserstoffe in polaren und unpolaren Lösungsmitteln, die in experimenteller Weise oder durch Berechnung mit bekannten Relationen erzielt wurden.
Gleichzeitig werden einige thermodynamische Überschussgrössen berechnet und die Möglichkeit erörtert die teilweise molaren Vermischungstemperaturen auf Grund einer, vorangehend von den Autoren abgeleiteten Relation, im Vergleich zu den mit Hilfe herkömmlicher Gleichungen erzielten Werte, zu ermitteln.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 10, p. 627
D.K. 536.66 : 66.063.8

SOMMAIRE

I. V. NICOLESCU
Le 39-Congrès International de Chimie Industrielle (Chronique)..... 585

AL. BOABĂ
Chimie et progrès 588

I. G. MURGULEȘCU
La chimie physique dans le service de l'industrie chimique 592

M. FLORESCU
L'efficience économique de la recherche scientifique 596

S. MAGER
La résonance magnétique nucléaire. Applications en chimie organique..... 603

L. BADEA
Un modèle mathématique pour l'optimization du bilan de matériaux d'une installation chimique à l'aide de la programmation dynamique..... 609

V. V. JINESCU, GH. I. JINESCU
Éléments de calcul fonctionnel pour les agrégats à tambour rotatif..... 615

E. WINKLER
Éléments de calcul rapide pour les installations à combustion au gaz méthane dans les fours de l'industrie chimique.... 621

D. GRIGORIU, M. BOGDAN
Contributions au calcul des chaleurs partiellement molaires de mélange à la dilution infinie..... 627

A. PAVEL
Indicateurs technico-économiques de l'entreposage des gaz liquéfiés..... 631

R. POPESCU
Détermination des composés chlorurés du benzène à l'aide de la chromatographie de répartition gaz-liquide 637

M. MOLDOVAN, I. HORAK
Détermination du fer métallique, de l'oxyde ferreux et de l'oxyde ferrique dans la couche d'oxyde et la poudre de fer réduit 639

N. TEODORESCU, E. TUDOR
Etude analytique des médicaments à fonction amine primaire — NH_2 libre. VII. Une méthode nouvelle pour le dosage de l'acide p-aminobenzoïque (Vitamine H.P.A.B.) 645

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. GIOABĂ, O. MAIOR
L'obtention de certains phénoxatellurine-10, 10-dihallogènes 613

I GRECU, M. BOJIȚĂ
Une nouvelle méthode pour la détermination du sulfate de guanétidine 642

G. BALICA, L. CIOBANU
Contributions au microdosage photocolorimétrique de l'acétone..... 643

S. Mager: **La résonance magnétique nucléaire. Applications en chimie organique**

L'article contient une introduction dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire ayant pour but de présenter aux chimistes sous une forme accessible le phénomène en soi (dans la mesure où celà s'avère nécessaire pour son utilisation dans la recherche chimique chimique) et surtout les applications et l'utilité de celui-ci pour élucider la structure et la réactivité des composés chimiques.
On présente les principes généraux de la spectroscopie en RMN et on discute le problème du spin nucléaire et du comportement de celui-ci dans le champ magnétique, le problème du nombre, de l'intensité et de la position des signaux RMN dans le spectre, ainsi que le problème du clivage des signaux dans le cadre de la structure fine, à cause du couplage spin-spin.
On mentionne aussi les possibilités de simplifier les spectres RMN complexes par le technique de la substitution isotopique et de la double résonance. L'utilisation de la spectroscopie RMN dans le domaine de la chimie organique est exemplifiée en expliquant la manière d'établir la structure des substances organiques par des études relatives aux phénomènes d'échange protonique et par d'autres études dans le domaine de l'analyse conformationnelle et des associations moléculaires formées par des liens d'hydrogène.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 10, p. 603
C.D. 543.422.25 : 547.1

L. Badea **Un modèle mathématique pour l'optimization du bilan de matériaux d'une installation chimique à l'aide de la programmation dynamique**

L'article contient un modèle mathématique général pour l'optimization du bilan de matériaux d'une installation chimique à l'aide de la programmation dynamique.
On considère un schéma technologique pour un processus stationnaire avec n phases où les matières premières, les produits intermédiaires et les produits finis qui constituent le flux de matériaux, sont des mélanges de composition A, B, C . . . W.
On considère que les phases n et n-1 constituent un stade quelconque N du schéma technologique. Afin de simplifier, on présente les équations qui représentent la fonction objectif et les restrictions du bilan de matériaux pour le state N dans deux cas qui permettent la généralisation, à savoir:

1) la phase n est une phase du processus technologique où aucune transformation chimique n'a lieu et la phase (n-1) est une phase où une transformation (réaction chimique) a lieu et

2) autant la phase n que la phase (n-1) sont des phases du processus où des transformations chimiques n'ont pas lieu.

Pour les phases où des transformations chimiques n'ont pas lieu, on vérifie autant les équations globales du bilan des matériaux que celles pour chaque élément composant. Tandis que pour les phases où des ont lieu, on vérifie seulement les équations de bilan globales.
Il résulte un modèle mathématique qui peut être résolu par programmation linéaire en utilisant un programme de calcul basé sur l'algorythme simplex.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 10, p. 609
C.D. 65.012.122 : 66

V. V. Jinescu: Gh. I. Jinescu, **Eléments de calcul fonctionnel pour les agrégats es tambour rotatif**

L'étude effectuée par les auteurs a permis d'établir: une relation pour calculer le temps capable dà l'agrégat à tambour rotatif, une relation pour le temps technologique de l'agrégat à tambour rotatif, dans le cas d'un processus de transfert thermique, ainsi que des relations pour calculer le nombre de tours du tambour et le débit. Les relations établies expriment la dépendance de la valeur calculée par rapport aux dimensions du tambour, aux propriétés physiques du matériel isuné, au degré de remplissage du tambour et aux paramètres qui caractérisent le déroulement du processus qui a lieu dans le tambour.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 10, p. 615
C. D. 66.047.57.001.24

E. Winkler: **Eléments de calcul rapide pour les installations à combustion au gaz méthane, dans le fours de l'industrie chimique.**

A la lumière des particularités de l'industrie chimique, on indique une méthode de calcul graphoanalytique de la combustion du gaz méthane, en tenant compte du degré de préchauffage des agents introduits dans le four, du régime de températures dans le four et de la chaleur utile nécessaire.
On met en évidence l'influence des différents paramètres sur le rendement et la consommation de combustible.
La méthode peut servir pour effectuer des calculs technologiques, ainsi que pour établir les projets des fours pour l'industrie chimique et pour d'autres domaines.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 10. p. 621
C.D. 66.041.36.001.24

D. Grigoriu, M. Bogdan: **Contributions au calcul des chaleurs partiellement molaires de mélange, à la dilution infinie**

On compare les coefficients d'activité à la dilution infinie de certains hydrocarbures dans des solvants polaires et non-polaires, cœfficients obtenus par voie expérimentale ou calculés à partir de realtions connues. On calcule, en même temps certaines quantités thermodynamiques en excès et on discute la possibilité de dédiuire les chaleurs de mélange partiellement molaires à la dilution infinie, sur la base d'une relation déduite précédement par les suteurs.
Les valeurs sont comparées à celles obtenues par des équations usuelles.

Rev. Chim. **21,** 1970, nr. 10, p. 627
C.D. 536.66 : 66.063.8

CRONICĂ

AL 39-LEA CONGRES INTERNAȚIONAL DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

București, 7—11 septembrie 1970

Prof. I. V. NICOLESCU

Între 7—11 septembrie 1970, s-au desfășurat în București-România lucrările celui de al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, avînd ca temă „Chimia și Progresul".

Congresul a fost organizat de următoarele instituții centrale din România: Consiliul Național al Cercetării Științifice, Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Petrolului, Ministerul Industriei Alimentare, Ministerul Industriei Ușoare, Ministerul Minelor și Geologiei, Academia Republicii Socialiste România, Ministerul Învățămîntului, în colaborare cu Societatea de Chimie Industrială din Franța.

Lucrările acestei reuniuni științifice de mare prestigiu s-au desfășurat sub înaltul patronaj al Președintelui Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România — Nicolae Ceaușescu —, ceea ce exprimă marea stimă acordată cercetării științifice din acest domeniu în România, cît și importanța care se dă dezvoltării colaborărilor dintre oamenii de știință din lumea întreagă, în scopul promovării progresului.

Faptul că acest Congres a fost organizat la București reflectă, încă o dată, aprecierea care se acordă succeselor obținute în ultimele decenii de știința și industria chimică din România.

La lucrările Congresului au participat 1 300 de specialiști, dintre care 1 020 în calitate de membri înscriși la Congres și 280 de invitați.

De asemenea, au participat personalități științifice și reprezentanți ai industriei chimice din 22 de țări, printre care: Franța, Uniunea Sovietică, Statele Unite ale Americii, Republica Federală a Germaniei, Anglia, R. S. Cehoslovacă, Belgia, Republica Democrată Germană, Austria, R. P. Ungariă, R. F. S. Iugoslavia, R. P. Polonia, India, R. P. Bulgaria, Republica Arabă Unită etc.

În cele 20 de secții de specialitate, organizate în opt grupe, s-au prezentat 360 lucrări științifice originale din domeniile cele mai importante ale științei și industriei chimice, inginerie chimică, combustibili și lubrifianți, petrochimie, procese catalitice și catalizatori, materiale plastice și elastomeri, industria anorganică, organică și farmaceutică, metalurgia, industria silicaților, chimia analitică, celuloză și hîrtie, industrie textilă, industria pielii, industria produselor alimentare, coroziune, lupta contra poluării apelor și a atmosferei.

Pe lîngă comunicările din secții, s-au expus cinci conferințe în ședințe plenare și 23 de conferințe (referate) în ședințele grupelor de specialitate.

Lucrările Congresului, au cuprins și teme care se referă la organizarea științifică a cercetării și de economie industrială.

Se remarcă, că în afara lucrărilor curente, unele secții au organizat discuții la masa rotundă, avînd o tematică interesantă și actuală, după cum urmează:

Secția de chimie analitică: „Chimia analitică în serviciul controlului de calitate"

Secția procese catalitice și catalizatori: „Corelația între proprietățile fizico-structurale, compoziția chimică și activitatea catalitică"; „Tendințe noi în obținerea și exploatarea catalizatorilor industriali".

Secția de metalurgie feroasă și neferoasă: „Metode noi în tratarea piritelor, eliminarea arseniului din metale neferoase";

Secția lupta contra poluării apelor și a atmosferei: „Procesul de coagulare în tratarea apelor reziduale și de suprafață".

O pondere importantă și de prestigiu, în ansamblul lucrărilor Congresului, l-au avut Conferințele plenare.

Conferința prezentată de ing. A. Boabă, Ministrul Industriei Petrolului „Chimia și Progresul" a arătat, posibilitățile multiple pe care le are chimia, ca știință și tehnică, de a transforma materia din natură în bunuri materiale, cît și contribuția industriei chimice la progresul continuu al tehnicii și economiei în slujba civilizației umane.

Acad. prof. Ilie Murgulescu, în conferința „Contribuția chimiei fizice la dezvoltarea industriei" a prezentat una dintre problemele mult dezbătute în cercuri largi de oameni de știință din străinătate și din țara noastră, referitoare la interdependența dintre cercetarea teoretică și aplicativă. Conferința a semnalat, de asemenea, contribuția și rolul deosebit al cercetărilor teoretice în dezvoltarea tehnologiei, prezența simbiozei dintre matematică-fizică-chimie, factor important care asigură noutatea și dezvoltarea proceselor industriale. Din conferința prezentată de ing. M. Florescu, Ministrul Industriei Chimice, „Eficiența economică a cercetării științifice", s-a desprins orientarea modernă a cercetării spre rezolvarea problemelor importante ale economiei, metodologia de apreciere a eficienței cercetărilor și, de asemenea, relațiile existente între cercetarea fundamentală, aplicativă și de dezvoltare. În contextul conferinței s-au precizat succesele realizate în Republica Socialistă România în domeniul cercetărilor aplicative, ca o consecință firească a aducerii la îndeplinire a sarcinilor trasate de Congresul al X-lea al Partidului Comunist Român.

În conferința plenară prezentată de acad. prof. T. Urbanski — Polonia, "Progrese recente în domeniul medicamentelor", s-au comunicat rezultatele cercetărilor din domeniul substanțelor antitumorale din seria 1-3-oxazinelor cu diferiți substituenți, cît și relațiile dintre structura acestor combinații organice și activitatea lor fiziologică.

Prof. I. Jaz. — Belgia a prezentat conferința „Chimia ciclurilor mici" insistînd asupra sintezei și structurii combinațiilor cu cicluri de trei și patru atomi de carbon. În cadrul conferinței s-a comunicat și contribuția școlii românești de chimie organică în acest domeniu, lucrări inițiate și conduse de către chimistul român C. D. Nenițescu.

ASPECTE DIN ACTIVITATEA GRUPELOR DE SPECIALITATE

Grupa I. Secții: *Inginerie chimică. Combustibili și lubrifianți*

În cadrul acestei grupe au fost prezentate conferințele plenare: „O aplicație remarcabilă a stratului subțire centrifugat", (Lorenz Cristophe — Franța) și „Dezemulsionarea petrolului — Utilizarea distilării azeotropice", (prof. Donald F. Othmer — Statele Unite ale Americii).

Comunicările prezentate au cuprins următoarele domenii, de o mare importanță și interes pentru inginerii chimiști, proiectanți și cercetători: structura straturilor fluidizate; intensificarea proceselor de transfer de masă; eficacitatea coloanelor de rectificare; optimizarea instalațiilor de fabricare a olefinelor și a reactoarelor industriale în general; probleme de hidrodinamică, de macrocinetică; metode noi de calcul al coloanelor de absorbție cu referbere și recirculare; echilibre lichid-vapori și lichid-lichid; rafinarea uleiurilor minerale, unsori speciale și mecanismul ungerii; valorificarea motorinelor.

Problemele discutate au dus la concluzii utile pentru modernizarea activității de proiectare și pentru creșterea eficienței unor agregate industriale.

Grupaa II-a. Secţii: *Organizarea cercetărilor şi problema cadrelor. Economie industrială. Coroziunea şi măsuri de protecţie contra coroziunii. Combaterea poluări apei şi a atmosferei*

Comunicările prezentate, în primele două secţii, au pus în evidenţă necesitatea de a folosi metodele moderne de interpretare a datelor, de a lărgi utilizarea calculatoarelor electronice şi evaluarea rapidă a eficienţei cercetărilor aplicative. Unele lucrări au pus în evidenţă importanţa indicatorilor tehnici, tehnologici şi economici în desfăşurarea producţiei industriei chimice.

În celelalte secţii s-au prezentat conferinţele: „Consideraţii asupra coagulării, ca proces complex de tratarea apelor" (prof. V. Cocheci), „Cîteva aspecte generale cu privire la tratarea apelor reziduale din industria chimică" (prof. H. Sontheimer — Republica Federală a Germaniei), „Metode moderne pentru tratarea apelor industriale" (prof. T. Ionescu), „Coroziunea prin pitting a oţelurilor inoxidabile la temperatură înaltă" (prof. A. A. Haute - Belgia).

Comunicările referitoare la combaterea poluării apelor au cuprins o tematică actuală, ca, de exemplu: utilizarea schimbătorilor de ioni la epurarea apelor reziduale industriale, recuperarea unor componente utile din apele industriale, degradarea biologică a unor impurităţi din apele provenite din industria petrochimică, tratarea apelor reziduale cu ajutorul coagulanţilor.

În domeniul coroziunii, temele dezbătute mai mult au fost: cinetica electrochimică, coroziunea prin complexare coroziunea materialelor plastice, rezistenţa la coroziune a oţelurilor şi aliajelor, protecţia coroziunii cu ajutorul inhibitorilor.

Grupa a III-a. Secţii: *Procese catalitice şi catalizatori. Petrochimie. Carbochimie*

În şedinţele grupei s-au prezentat conferinţele: „Studiul comparativ al activităţii catalizatorilor de Bi-Mo şi Bi-W în reacţia de oxidehidrogenare a butenei la butadienă (prof. I. V. Nicolescu şi colaboratorii), „Cercetări româneşti în privinţa corelaţiei dintre structura chimică şi posibilităţile de transformare tehnologică a cărbunilor" (prof. I. Blum).

Lucrările privind studiul proceselor catalitice şi a catalizatorilor au contribuit la aprofundarea relaţiilor dintre proprietăţile texturale, structurale şi activitatea catalitică a aluminelor active şi a unor catalizatori selectivi, utilizaţi în procesele de oxidehidrogenare, metanare etc. Lucrările au adus, de asemenea, contribuţii reale şi la dezvoltarea proceselor de preparare a unor alumine active şi catalizatori micşti, cît şi la o mai bună eficienţă în exploatarea catalizatorilor în reactoare industriale.

Cercetările din domeniul petrochimiei au dezbătut probleme importante privind soluţionarea unor aspecte tehnice, economice şi de optimizare, ridicate de procesele de valorificare a polialchilbenzenilor, a metilfenilcarbinolului, de dehidrogenare a alcanilor, de oxidare a *p*-xilenului.

Carbochimia a prezentat studii referitoare la cocs, cocsbrichete, provenind de la cărbuni ne-aglutinaţi, semi-cocs, negru de fum şi cărbuni activi. S-a remarcat tendinţa de a stabili unele corelaţii între comportarea tehnologică a acestor produse şi structura lor, folosind tehnici moderne de caracterizare.

Grupa a IV-a. Secţii: *Metalurgie (feroasă şi neferoasă). Industria silicaţilor (sticlă, ceramică, ciment, materiale refractare)*

În cadrul lucrărilor grupei s-au prezentat cinci conferinţe: „Consideraţii asupra naturii forţelor de legătură în materiale semiconductoare, cu proprietăţi termo-electrice" (prof. Suzana-Gidea, D. Drimer), „Metode noi de preparare a mineralelor cu ajutorul unui liant combustibil" (prof. Roger Dumon-Franţa) „Metode noi pentru tratarea piritelor" (H. Hoffman — R. F. a Germaniei), „Acţiunea clorurii de calciu asupra proceselor de întărire a unor lianţi" (prof. I. Teoreanu), „Noi glazuri şi culori de negru pentru temperaturi înalte" (Pierre Renault — Franţa).

Comunicările prezentate din domeniul metalurgiei neferoase s-au referit, în principal, la structura, proprietăţile şi condiţiile de preparare a produselor semiconductoare, termo-electrice, semiconductori pe bază de CdS, CdSe, cît şi a aliajelor pe bază de aluminiu, de Cu-Ni-Mn, sau de crom.

Discuţii ample au comportat lucrările referitoare la tehnologia tratării piritelor, cît şi cele referitoare la prepararea mineralelor. Dintre comunicările care au adus soluţii tehnologice utile, menţionăm cele referitoare la: fabricarea carbidului în cuptoare electrice, semiînchise, obţinerea fontelor cenuşii cu tenacitate ridicată, eficienţa proceselor de sinterizare a minereurilor, elaborarea oţelurilor prin suflare cu oxigen în convertizoare şi în cuptoare Martin.

Contribuţii ştiinţifice originale şi cu posibilităţi de aplicare practică au rezultat şi din lucrările referitoare la industria silicaţilor: întărirea lianţilor cu clorură de calciu, sau cu adaosuri chimice complexe; de asemenea, studiul sistemului silicat tricalcic-apă-electrolit, cît şi lucrările referitoare la acţiunea activatorilor asupra clincherelor pe bază de $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$, mase vitroase cu proprietăţi magnetice sau cele referitoare la echilibrul fazic, în sisteme $Na_2O—CaO—Al_2O_3—Si_2O$.

Lucrările care au prezentat sinteza şi caracterizarea fizico-chimică, a zeoliţilor sintetici (site moleculare), au semnalat importanţa utilizării acestor produse în diverse sectoare ale industriei chimice şi petroliere. Lucrările grupei au mai acordat atenţie problemelor referitoare la sticle fotocromice, precum şi a unor noi sorturi de glazuri.

Grupa a V-a. Secţia: *Materiale plastice şi elastomeri*

S-au prezentat conferinţele: „Caracteristicile performanţei comparative a materialelor termoplastice" (Norbert Platzer — S.U.A.) „Formarea de legături P—C; P—O—C şi P—O pe compuşi macromoleculari stirenici fosfoxilaţi" (dr. F. Popescu).

Comunicările ştiinţifice din grupă au dezbătut probleme teoretice şi aplicative şi, de asemenea, au precizat direcţii noi de cercetare şi de dezvoltare a produselor macromoleculare. Din domeniul elastomerilor au prezentat un deosebit interes cercetările referitoare la reglarea greutăţii moleculare a copolimerilor butadien-stirenici; stabilizarea cauciucului poliizoprenic 1,4-cis-; copolimeri butadien-stirenici carboxilaţi. În legătură cu tehnologia de prelucrare a cauciucului remarcăm comunicările: prevulcanizarea şi vulcanizarea cauciucului, proprietăţile adezive ale cauciucului cloroprenic. Mecanismul polimerizării, îndeosebi, cît şi studiul relaţiilor dintre structură şi proprietăţi au rezultat din lucrările referitoare la sinteza polimerilor pe bază de derivaţi acetilenici.

Alte comunicări au relevat obţinerea unor noi tipuri de polimeri, sau produse cu interesante posibilităţi de aplicaţie: poliesteri nesaturaţi, polipirazoli, polipiperilene, polietilena AS, polieteri aromatici, polimeri de coordinaţie, copolimeri de terpolimerizare, polimeri polifenilacetilenici, polihidroxi-polimeri, naturali şi sintetici, spume poliuretanice, policarbotiosemicarbazide, polimeri xilenici. În grupă s-au dezbătut de asemenea şi probleme complexe referitoare la: sinteză, la prelucrarea materialelor plastice şi fibrelor sintetice, prin tehnici originale, cît şi sinteze şi tratarea polielectroliţilor, ca, de exemplu: produse pe bază de PVC pentru industria cablurilor, tratamente termice ale fibrelor poliacrilice, utilizarea compuşilor organometalici la polimerizarea rapidă a caprolactamei, polipropilenă izotactică, comportarea la copolimerizare a unor monomeri N-vinilici, protecţia vulcanizatelor cu ceruri, grefarea mecanochimică a polioximetilenelor, sinteze de complecşi macromoleculari prin activare mecanică, stabilizatori lichizi pentru PVC, degradarea schimbătorilor de ioni anionici şi a polimerilor vinilici, clormetilarea copolimerilor stirendivinilbenzen, polimeri rezultaţi prin polimerizarea electrochimică.

Activitatea acestei secţii prin numărul mare de lucrări, prin nivelul lor tehnico-ştiinţific a evidenţiat atenţia care se acordă în România acestui domeniu de cercetare, cu implicaţii majore în multiplele compartimente ale economiei.

Lucrările secţiei au adus contribuţii reale care privesc perfecţionarea unor tehnologii de fabricaţie, sinteza şi caracterizarea unor polimeri speciali; au precizat direcţii noi de cercetare şi, de asemenea, au dezvoltat teoria formării polimerilor cu proprietăţi şi structuri prestabilite.

Grupa a VI-a. Secţii: *Industrii chimice organice. Produse farmaceutice.*

Conferinţe prezentate: „Ilide, azot-carbon intermediari în sinteze organice" (prof. I. Zugrăvescu), „Unele reacţii noi în seria dicetonelor" (prof. M. N. Tilicenko—U.R.S.S.),

„Materii prime pentru industria organică" (prof. H. Wahl-Franța), „O nouă grupă de analgetice: noi derivați ai homopirimidazolilor" (prof. Z. Meszaros — R. P. Ungariă).

Comunicările originale din această grupă au cuprins teme referitoare la:

— metode de separare și sinteze de noi combinații organice, compuși de incluziune ai tioureei utilizați în separarea și stabilizarea unor compuși organici, esteri arilsulfonici; combinații din seria dicetonelor, derivați heterociclici cu sulf și azot aminosubstituiți, heterociclii pe bază de fosgen, derivați de la 1-metilftalină, sulfamide de la acizii fenoxibutirici, derivați ai hidrazidelor acizilor fenoxiacetici, hidroxiindoli;

— obținerea de produse organice, de calitate, utilizate în diverse procese industriale: aditivi pe bază de acizii grași sintetici, monoamine aromatice, parafine clorurate, suspensie cu palmitat de cloramfenicol, *p*-nitrofenol;

— studiul unor procese tehnologice din industria organică: izomerizarea acidului maleic la acid fumaric, alchilarea aromatică cu agenții bifuncționali, hidroliza acidă a oximelor, hidroperoxidarea la interfață gaz-lichid, coloranți Bazacril, hidroliza alcaloizilor;

— studiul de laborator și tehnologic al unor produse cu activitate fiziologică: 5-mercapto-6-azaurocil (5M-6AV); 1-dehidro-17-α-metiltestosterona; hidrolizate dietetice, 17-etiniloestradiolului.

Grupa a VII-a. Secții: *Compuși tenisoactivi. Parfumerie și cosmetică. Textile și tăbăcărie. Celuloză și hîrtie. Industrii alimentare*

Conferințe plenare în cadrul grupei: „Modificarea dirijată a reactivității celulozei" (prof. V. I. Ivanov și N. I. Kuznețowa (U.R.S.S.); „Selecția tutunului bogat în nicotină în scopuri industriale" (I. Bolsunon — Austria).

În această grupă de specialitate o pondere mai deosebită au avut-o lucrările referitoare la chimia și tehnologia celulozei și fibrelor sintetice: grefarea celulozei, distrucția termooxidativă, la lumină și căldură, a materialelor celulozice, celuloze parțial substituite, comportarea în procesele tinctoriale a celulozelor regenerate, caracterizarea structurală a fibrelor poliacrilonitrilice obținute din copolimeri ternari (acrilonitril-acetat de vinil-metilstiren), distrugerea mecano-chimică a ligninei prin sfărîmare vibratorie, agenți de dispersare utilizați la vopsirea fibrelor poliesterice.

Din domeniul industriei de pielărie se remarcă lucrările care privesc tăbăcirea pieilor cu aldehidă formică și decromarea alcalină a pieilor.

Comunicările referitoare la tenside, au discutat amplu problema biodegrabilității și a toxicității agenților de suprafață anionici, cît și sinteze de produse superficial active pe bază de monoetanolamide și monoetanolamine.

Din domeniul industriei alimentare s-au prezentat lucrări referitoare la: clasificarea sucurilor de fructe, hidrogenarea uleiului de soia, rafinarea uleiurilor vegetale, analiza polarografică a produselor de invertază, tehnica congelării și recongelării cărnii.

Grupa a VIII-a. Secții: *Industria anorganică. Îngrășăminte chimice, Chimia analitică. Aplicații ale radioizotopilor.*

Conferințe prezentate: „Procesul Kel pentru clor" (H.B. Hass — S.U.A.), „Stadiul actual al automatizării metodelor de determinare a vitezelor de reacție" (E. Cordoș).

O primă serie de comunicări au expus probleme din domeniul tehnologiilor de fabricare a îngrășămintelor chimice: îngrășăminte complexe prin descompunerea cu acid azotic a rocilor fosfatice, recuperarea fluorului la fabricarea superfosfatului, instalații pentru producerea ureii, îngrășăminte N—P concentrate, obținerea acidului fosforic prin procedeul umed.

Au prezentat interes, prin soluțiile originale propuse, o serie de lucrări care privesc obținerea unor combinații anorganice cu proprietăți interesante, ca: combinații pe bază de niobiu, tantal, stibiu și bismut. Alte comunicări au prezentat rezultate teoretice și experimentale, referitoare la studiul unor tehnologii și produse din industria anorganică, oxidarea piritelor, descompunerea termică a fosfatului de amoniu bibazic, electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu, obținerea sărurilor alcaline, utilizînd amine cu transporturi de anioni, sticle radiofotoluminiscente.

În secția de chimie analitică s-au prezentat lucrări în deosebi din domeniul analizei instrumentale: determinarea sulfului din pirite prin titrare flamfotometrică, determinarea aurului prin spectrometrie fluorescentă de raze X, determinarea siliciului din alumină și aliaje, prin titrare amperometrică, determinarea extractiv fotometrică a paladiului cu cadion 2 B determinarea flamfotometrică a borului în catalizatori, determinarea unor derivați cloruați ai benzenului prin cromatografie de gaze; separarea uraniului prin electroforeză; studiu asupra metodelor de determinare a reniului din molibdenite, determinarea fotometrică a izoprenului din atmosferă, determinarea potențiometrică a insecticidului ROSOR.

S-au prezentat, de asemenea, și o serie de studii cu caracter fundamental: studiul spectrofotometric al reacțiilor ionilor trivalenți de Al, Ga, In; electrodul de paladiu-hidrogen în titrarea acido-bazică; folosirea schimbătorilor de ioni în analiza oțelurilor aliate.

În ansamblu, lucrările prezentate în secțiile și grupele Congresului au concretizat potențialul de cercetare existent în Republica Socialistă România în toate domeniile chimiei industriale și au demonstrat eficacitatea reuniunilor internaționale care asigură cunoașterea preocupărilor și a rezultatelor obținute de către cercetătorii și oamenii de știință din toată lumea.

★

În ședința festivă de închidere, vineri 11 septembrie, prof. Guy Pannetier a prezentat raportul general, relevînd buna organizare în care s-au desfășurat lucrările Congresului, rezultatele pozitive referitoare la discuții, schimb de experiență, dezbateri tehnico-științifice.

Vorbitorul a subliniat că întîlnirea de la București dintre cercetători, membri ai corpului didactic universitar, reprezentanți și conducători din industria chimică, va contribui la promovarea și progresul științei și industriei prin aplicarea rezultatelor cercetărilor și a concepțiilor tehnice inovatoare.

Prof. Georges Fleury, președintele Societății de Chimie Industrială, a exprimat, în numele tuturor participanților la congres, mulțumiri președintelui Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, Nicolae Ceaușescu pentru interesul acordat acestei reuniuni internaționale a chimiștilor, cît și organizatorilor Congresului.

Consiliul de Conducere al Societății Internaționale de Chimie Industrială a acordat Diploma de membru de onoare a Societății unor oameni de știință din țara noastră, care au contribuții deosebite la dezvoltarea științei, industriei chimice și petroliere.

Au fost distinși cu această diplomă:

Dr. ing. Elena Ceaușescu, director al Institutului de Cercetări Chimice ICECHIM, acad. Raluca Ripan, acad. Cristofor Simionescu, acad. Coriolan Drăgulescu, prof. T. Ionescu, prof. I. V. Nicolescu, ing. Alex. Boabă, prof. N. Bărbulescu, prof. Alexe Popescu.

A fost acordată, post mortem, Diploma de membru de onoare al Societății marelui om de știință român, C. D. Nenițescu.

Academicianului Ilie Murgulescu i-a fost acordată Medalia de aur a Societății Internaționale de Chimie Industrială.

Cuvîntarea de închidere a Congresului a fost rostită de acad. Cristofor Simionescu, președintele Comitetului de Organizare.

● ● ●

CONFERINȚĂ PLENARĂ

CHIMIE ȘI PROGRES

ing. AL. BOABĂ,

Stimați oaspeți,

În decursul ultimelor decenii, Congresele internaționale de chimie industrială au promovat cu consecvență progresul în unul dintre cele mai complexe și fecunde domenii de activitate contemporană. România este onorată astăzi prin găzduirea celui de-al 39-lea congres, la care au avut amabilitatea de a participa numeroși oameni de știință, eminenți specialiști și pasionați ai chimiei din multe țări, care sînt dornici de a-și aduce contribuția lor la cunoașterea structurii materiei pînă la producția marii industrii chimice. De fiecare dată, participanții la congresele anterioare au deschis căi noi în domeniul chimiei, de la cercetarea fundamentală a unor reacții chimice, la elaborarea ingineriei proceselor, de la crearea unor produse noi, la aplicarea practică a acestora. De fiecare dată geniul uman nu a întîrziat să-și facă cunoscută prezența, iar intervalele de la un congres la altul s-au caracterizat prin perioade de fundamentare a unor fructoase idei noi în domeniul științelor chimice și prin descoperirea numeroaselor legături de importanță vitală între științele chimice și celelalte științe.

Ceea ce caracterizează stadiul actual al dezvoltării științelor naturii este realizarea unui șir de descoperiri fundamentale în matematică, fizică, chimie și biologie, de o importanță decisivă pentru definitivarea celorlalte discipline și ramuri științifice. O particularitate a cunoașterii moderne este interferența dintre diferitele discipline și ramuri științifice și, îndeosebi, între științele fundamentale, rolul lor de metodă și instrument de cercetare pentru o serie largă de alte discipline. Matematica a deschis calea multor descoperiri teoretice și practice, după cum cele din fizică au permis pași înainte în chimie și de aici în biologie și în alte domenii ale științei.

Contribuțiile reciproce ale chimiei, fizicii și biologiei au permis elucidarea a numeroase fenomene și legi specifice, de mare importanță, contribuind la înlăturarea empirismului din producție.

Această legătură strînsă dintre descoperirile științifice și tehnice face ca știința să se lege direct de producția bunurilor materiale, putînd fi deci caracterizată ca o forță de producție.

Cu mult timp înainte ca chimia să devină o știință de seamă în activitatea de producție, oamenii au folosit proprietățile fizice ale unor substanțe, au provocat numeroase reacții chimice în lupta lor, zi de zi, pentru a-i smulge naturii mijloacele de existență.

Din timpurile cele mai vechi, oamenii au cunoscut substanțele colorante de natură organică sau minerală, procesele de fermentare, precum și folosirea medicamentelor. Dar numai după ce a fost posibilă aplicarea în chimie a unor metode precise și verificabile a fost marcat un mare pas înainte, pe calea cunoașterii științifice și a fost constituită o bază solidă pentru dezvoltarea tehnologiei chimice.

Cu toate că a înregistrat progrese uimitoare, industria chimică — al cărui avînt a început acum o sută de ani o dată cu elaborarea legilor de bază ale științelor naturii — mai poate fi încă considerată ca una dintre cele mai tinere și dinamice ramuri ale industriei.

Marile implicații ale chimiei în producția modernă au determinat, în ultimele decenii, creșterea substanțială a rolului chimiei în economie. Era atomică și era cuceririi spațiului cosmic pe care o trăim astăzi este rezultatul, printre altele, și al unuia din salturile calitative pe care le-a făcut chimia, ca știință și tehnică. Astăzi este greu de găsit un domeniu al producției în care să nu existe aplicații ale chimiei. În procesul complex de dezvoltare industrială, industria chimică a obținut, pe plan mondial, o prioritate unanim recunoscută, atît prin capacitatea ei de a folosi rezultatele celorlalte științe și ale evoluției tehnicii, cum ar fi tehnica presiunilor înalte, automatica, oțeluri speciale etc., cît și prin contribuția pe care o aduce la realizarea progresului tehnic în toate ramurile industriale, la dezvoltarea bazei de materii prime pentru bunurile de consum (ca, de exemplu, fire și fibre sintetice și materiale plastice, precum și la intensificarea producției agricole prin utilizarea de îngrășăminte chimice și antidăunători).

Ca urmare a interesului general pentru aceste domenii vitale, producția mondială a industriei chimice a crescut într-o proporție mult mai mare decît restul producției industriale.

Acest lucru este oglindit și în comerțul mondial unde ponderea produselor chimice prezintă o tendință pronunțată de creștere. Astfel, în timp ce între 1964—1968 schimburile totale de mărfuri în comerțul mondial au crescut cu 37%, exporturile de produse chimice au crescut, în aceeași perioadă, cu 62%.

Fără îndoială că diversitatea produselor chimice obținute astăzi este vastă, prezentarea lor putîndu-se efectua numai pe categorii, indicîndu-se doar unele domenii de utilizare.

O succintă etalare a contribuției industriei chimice, la dezvoltarea celorlalte ramuri industriale, poate sugera o imagine privind amploarea sarcinilor ce revin chimiei pentru progresul multilateral al celorlalte industrii.

Astfel, în industria metalelor feroase, neferoase și rare, atît de utilizate astăzi în industria oțelurilor speciale, a semiconductorilor și catalizatorilor, aplicarea procedeelor chimice s-a dovedit a fi deosebit de importantă.

În forajul și în extracția de petrol și gaze, în industria carburanților și lubrifianților, produsele chimice intervin din ce în ce mai mult, contribuind la progresul tehnic al acestor ramuri. De la fluidele necesare forajelor de mare adîncime, pînă la obținerea de hidrocarburi pure, produsele chimice intervin pentru a ușura lucrările de mare tehnicitate și eficiență economică.

În toată industria de minerit, de la explozivi pînă la substanțele de flotație, produsele chimice asigură, în mare măsură, posibilitățile de extracție și concentrare a minereurilor.

Materialele plastice, datorită proprietăților lor variate, gamei largi de sortimente și posibilităților de prelucrare ușoară în orice formă pătrund, alături de materialele clasice, în toate domeniile vieții materiale, creează domenii noi de întrebuințare, schimbînd radical structura balanței de materii prime în lume.

Industria construcțiilor, cea mai importantă piață a materialelor plastice, consumă într-o scerie de țări circa 20—25% din producția totală.

Un domeniu cu reale posibilități de dezvoltare a utilizării materialelor plastice îl constituie fabricarea țevilor pentru conducte. Ultimul deceniu prezintă tendința de înlocuire progresivă a conductelor din fier, oțel, azbo-ciment, cupru, plumb și beton cu conducte din materiale plastice, a căror greutate redusă variază de la un raport 4:1 la 10:1 comparativ cu oțelul, iar economia realizată la preț de cost este de 20—25%.

S-a constatat, de asemenea, o scădere continuă a ponderii tuturor materialelor tradiționale pentru fabricarea ambalajelor, în favoarea utilizării materialelor plastice.

Un alt important debușeu îl constituie industria electronică și electrotehnică, sector în care proprietățile materialelor plastice pot fi puse în valoare deosebit de avantajos.

Se consideră că în electronică materialele plastice au contribuit direct la progresul tehnic al multor sectoare, ca: radiolocație, radio-comunicație, comunicații spațiale.

O altă mare consumatoare de mase plastice este industria de automobile și aeronautică. În anul 1968 materialele plastice au reprezentat în medie 5% din greutatea avioanelor, procentul pentru avioane ușoare ajungînd pînă la 20%.

Deși producția și consumul de materiale plastice s-au dezvoltat cu ritmuri neobișnuit de mari, se apreciază că abia după anul 1980, cînd consumul de materiale plastice îl va depăși pe acela al oțelului, va începe „epoca materialelor plastice". Problema mult discutată în prezent este aceea a stabilirii cărui material îi aparține viitorul: oțelului sau materialelor plastice.

Cu toate că ritmul de creştere al producţiei şi consumului de materiale plastice va fi incomparabil mai mare decît al oţelului, se prevede totuşi că, în deceniile imediat următoare, acestea vor coexista, de altfel ca şi energia nucleară şi energia convenţională.

O contribuţie aproape tot atît de importantă a chimiei, la obţinerea de noi bunuri materiale, la preţuri scăzute şi înlocuirea materialelor deficitare, o constituie elaborarea şi perfecţionarea calitativă a tehnologiilor, de obţinere a fibrelor chimice şi a elastomerilor.

Fibrele sintetice, a căror pondere în consumul total de fibre textile este în prezent de 33%, vor ajunge în anul 1980 să deţină o cotă parte de 55—60%.

Se prevede că în anul 1975 cauciucul sintetic să reprezinte 2/3 din consumul total de cauciuc care va fi de aproximativ 5,5—5,7 mil. t.

Un mare rol îl are industria chimică în realizarea creşterii producţiei agricole.

FAO calculează că, pentru fiecare 100 mil. locuitori spor de populaţie, este necesară o creştere de 16 mil. t cereale, 3 mil. t leguminoase, 7 mil. t fructe, 3 mil. t carne, ouă, peşte şi 3 mil. t lapte.

După calculele specialiştilor în prognoze, prin folosirea a 30 mil. t îngrăşăminte substanţă activă, în agricultura mondială s-au produs alimente care asigură hrănirea a 600 mil. oameni. Dacă folosirea îngrăşămintelor s-ar mări de 5 ori pînă în anul 2000, s-ar putea ca, numai pe această cale, să se hrănească încă 3 miliarde de oameni în plus.

Aplicarea de îngrăşăminte chimice a început chiar din primii ani ai secolului XX, dar dacă la început consumul era de aproximativ 2 mil. t/an, s-a ajuns ca în anul 1967—1968 să se consume peste 56 mil. t/an. Se estimează, pentru 1975, un consum de 100 mil. t/an, iar pentru 1980, 135—170 mil. t/an.

Realizarea cu succes a procesului biochimic de convertire a hidrocarburilor parafinice în proteine, va permite realizarea unui echilibru proteic suficient atît pentru alimentaţia animalelor, cît şi, în mod indirect, pentru aceea a omului.

Trecerea de la medicamentele de extracţie animală şi vegetală la medicamente de sinteză şi antibiotice a constituit un salt calitativ în apărarea sănătăţii oamenilor şi, deci, în conservarea forţei de muncă şi stimularea capacităţii lor creatoare.

Prin cele cîteva aspecte comentate în legătură cu aportul chimiei la progresul omenirii se scoate în evidenţă efortul uriaş depus în toate ţările lumii pentru modernizarea producţiei chimice şi diversificarea acesteia.

O condiţie esenţială a dezvoltării industriei chimice o constituie accesibilitatea materiilor prime pentru fabricarea produselor de bază ale acestei industrii, ca: clorul, soda caustică, acidul sulfuric, acidul fosforic, amoniacul, acidul azotic, ca şi hidrocarburile nesaturate şi aromatice care stau la baza industriei de sinteză organică. Tehnologiile care asigură obţinerea acestor produse de bază la calitatea necesară prelucrării lor ulterioare pentru obţinerea produselor finite, trebuie să întrunească toate condiţiile pentru ca, atît din punct de vedere calitativ, cît şi al costului de fabricaţie, acestea să asigure avantaje faţă de soluţiile precedente. O serie de alte industrii ca cea extractivă, siderurgică, metalurgică, energetică, de prelucrare a petrolului, au un rol important în promovarea noilor tehnologii chimice.

Nu este cazul să intrăm în detaliu privind natura rolului pe care îl au fiecare din aceste industrii pentru optimizarea indicilor tehnico-economici şi tehnologiilor chimice, dar se poate preciza că, fără colaborarea acestor ramuri, industria chimică nu ar fi ajuns astăzi la stadiul de industrie de avangardă. Mai trebuie menţionat că industria de prelucrare a ţiţeiului a prezentat o evoluţie spectaculoasă în ceea ce priveşte asigurarea chimiei cu materii prime de bază pentru industria de sinteză. Prin aceasta s-a conturat clar în cadrul marei industrii chimice tînăra ramură, petrochimia al cărei aport la dezvoltarea industriei de sinteză este deosebit de eficient. Cu toată experienţa dobîndită de carbochimie pentru obţinerea unui întreg şir de intermediari în industria de sinteză, petrochimia a avut de învins un mare număr de dificultăţi de natură tehnică, legate nu numai de materia primă, ci şi de exigenţele mereu crescînde, privind puritatea intermediarilor de bază, reclamată de calitatea noilor produse finite. În fond, însuşi aportul pe care industria petrolului l-a adus petrochimiei se datoreşte, în mare măsură, introducerii pe scară largă în prelucrarea ţiţeiului, a metodelor chimice de prelucrare şi, în special, adoptării proceselor catalitice. Astăzi, rafinăriile se numără printre cei mai mari consumatori de catalizatori, deşi comparativ cu industria chimică utilizează un număr mult mai redus de procese catalitice.

Într-o situaţie asemănătoare se găseşte industria chimică şi în relaţiile cu industriile: siderurgică, energetică ş.a., care îi furnizează materii prime, produse finite sau energie. În toate cazurile există însă un element comun, care promovează dezvoltarea acestora şi anume introducerea neîntîrziată a noului în activitatea de producţie, în scopul optimizării acesteia.

Conducerea optimă a reacţiilor chimice este o activitate foarte complexă al cărei proces depinde de o serie întreagă de factori. În afară de însăşi tehnologia care stă la baza producţiei, modul de corelare a funcţionării diferitelor utilaje-cheie, poate schimba în mare măsură indicatorii tehnico-economici ai produsului fabricat. Din această cauză procesele chimice moderne impun o amortizare rapidă a instalaţiilor şi o investiţie echilibrat dimensionată.

Automatizarea convenţională nu rezolvă decît într-o anumită măsură exploatarea eficientă a instalaţiilor chimice, astfel încît, pentru optimizarea acestora este necesară folosirea calculatoarelor electronice care pot fi adaptate să lucreze după caz „în flux" sau „indirect" pe baza unor modele matematice adecvate procesului respectiv.

Ţinînd seama de ritmul rapid al industriei chimice actuale, apare însă insuficient să ne limităm numai la problemele de optimizare ale proceselor elaborate şi transpuse la scară industrială. În fond, oricare din procesele chimice industriale, parţial sau total, au trecut prin cîteva etape: ideea cercetătorilor, modelul de laborator sau pilot, proiectul de execuţie şi aplicarea industrială. În stadiul actual al dezvoltării ştiinţei şi tehnicii numai rezolvarea rapidă a problemelor legate de elaborarea unui nou proces asigură posibilitatea de valorificare în producţie a rezultatelor cercetărilor. Întîrzierile în această direcţie pot duce, uneori, la uzura morală a procesului elaborat, înainte chiar ca acesta să fi putut fi aplicat industrial.

Pentru evitarea unui astfel de risc legat de cheltuielile inutile efectuate de-a lungul cîtorva ani, pentru elaborarea unui proces chimic, mai ales catalitic, s-a acceptat din ce în ce mai larg ideea utilizării calculatoarelor în diferitele etape de elaborare ale procesului, începînd de la cercetările de explorare pînă la optimizarea prototipului industrial. Un şablon de rezolvare a acestor probleme nu poate fi dat, acesta depinzînd de o serie de factori, dintre care şi de potenţialul uman şi material de care se dispune.

Nu este obiectul prezentei expuneri discutarea eficienţei economice a cercetării tehnico-ştiinţifice, însă credem că este potrivit să arătăm că evitarea empirismului în cercetările chimice este un imperativ al vremurilor noastre. Fără a absolutiza însă folosirea anumitor metode de investigaţie, trebuie subliniat că progresele în industria chimică modernă se datoresc în mare măsură aprofundării cineticii chimice, în special pentru elaborarea proceselor catalitice. Deşi pentru un mare număr de reacţii studiul cineticii de ansamblu al reacţiei poate fi satisfăcător, noile concepţii în studiul cinetic al reacţiilor, în special catalitice eterogene, impun analiza cinetică pentru fiecare etapă a reacţiei în condiţii foarte apropiate de echilibrul termodinamic. În acest mod se poate cunoaşte, la timpul necesar, formarea produselor secundare şi se poate interveni eficient pentru ameliorarea selectivităţii reacţiei globale.

Prin aceasta se cîştigă dublu: În primul rînd prin faptul că se poate urmări mai concret evoluţia reacţiei sub influenţa diverşilor parametri, canalizîndu-se mersul reacţiei spre optimum, iar în al doilea rînd se capătă informaţii foarte utile pentru perfecţionarea sistemului catalitic adoptat.

Imaginea formată asupra unui proces prin obţinerea unor astfel de date, deşi foarte clară, necesită încă multe alte contribuţii pentru ca ea să se materializeze în producţie. Una din cele mai dificile etape în acest drum este dezvoltarea procesului la scară industrială.

Este unul din meritele remarcabile ale chimiei moderne de a fi descifrat secretele drumului spre industrializarea proceselor în folosirea pe scară largă a studiilor de inginerie chimică.

Etapa de dezvoltare a proceselor chimice este de regulă una din cele mai costisitoare deoarece impune, în cele mai multe cazuri, concentrare de mijloace şi forţe de cercetare, pentru rezolvarea în termen scurt a aspectelor tehnice şi economice legate de aplicarea procesului. Din această cauză abordarea noului, cu dorinţa introducerii lui în producţie, se face după multă chibzuinţă şi numeroase calcule tehnico-economice, ţinînd seama în permanenţă de faptul că efortul făcut trebuie materializat într-o activitate rentabilă.

După aceste comentarii referitoare la unele probleme ce le ridică industria chimică modernă atît pentru exploatarea optimă a instalațiilor din dotarea actuală, cît, mai ales, pentru elaborarea și introducerea în producție a noi procese, se pot aprecia amploarea eforturilor făcute pentru realizarea și utilizarea eficientă a produselor chimice.

Deși aportul dezvoltării industriei la progresul societății este mare, nu se pot ascunde unele neajunsuri, apărute în special în acele zone unde există mari concentrări industriale. Desigur, poluarea atmosferei și a apelor reprezintă principalul inconvenient care crește cu ritmul dezvoltării industriei și care prezintă un aspect negativ, atît din punct de vedere al periclitării sănătății oamenilor și animalelor, cît și din punct de vedere economic.

Chimia și-a adus o contribuție importantă în combaterea poluării apelor prin punerea la dispoziția industriei a reactivilor necesari epurării apelor reziduale.

Dezvoltarea și diversificarea proceselor chimice a dus și la o creștere considerabilă a numărului de reactanți și substanțe chimice ce intră în fazele de producție care provoacă mari pagube economiei prin procesul de coroziune. Tot chimiei îi revine sarcina de a elabora și produce inhibitorii de coroziune și materiale rezistente pentru protecția aparatelor și utilajelor.

Imaginea progresului societății omenești ar fi incompletă dacă nu am arăta și aportul industriei chimice la propășirea țărilor în curs de dezvoltare și, mai ales, al zecilor de state noi create după cel de al doilea război mondial.

Există o apreciabilă distanță, generată de factori social economici, care separă aceste țări de acelea industrializate. După date publicate în 1969 la Comisia economică europeană ONU, cifra de afaceri medie în industria chimică, pe locuitor, este de 20 de ori, iar consumul de produse chimice este de 30—40 de ori mai mic în țările în curs de dezvoltare, decît în acelea puternic industrializate.

Investițiile necesare în industria chimică în țările în curs de dezvoltare, în perioada 1964—1970, ar fi trebuit să se ridice la 50 miliarde $ dar, după aprecierile autorilor studiului, această cifră rămîne deocamdată doar un deziderat.

Sînt de subliniat eforturile pe care le întreprind numeroase state în vederea extinderii relațiilor lor comerciale și economice în țările în curs de dezvoltare.

Un loc aparte în cadrul acestor relații îl ocupă acordurile de cooperare.

Revoluția tehnico-științifică care are loc în lume, este însoțită de extinderea relațiilor economice dintre diferite țări, de la formele tradiționale de comerț la cooperarea economică și tehnico-științifică. Factor de seamă al progresului, cooperarea favorizează eforturile pe care le face fiecare țară, în vederea valorificării superioare a potențialului său economic.

Experiența desfășurării acordurilor de cooperare este concludentă. Menționăm, ca titlu de exemplu, înființarea la Institutul politehnic de pe lîngă Universitatea din Alger, a unui laborator de petrochimie și tehnologie a petrolului sub auspiciile UNESCO, cu sprijinul specialiștilor români. Aparatura laboratorului a fost în întregime fabricată în întreprinderile românești.

O extindere tot mai mare are loc în domeniul cooperării în producție, care se realizează în forme variate: acordarea de credite în utilaje rambursabile în produse sau servicii, coproducție, producția la comandă, construirea în comun de obiective industriale pe terțe piețe.

Stimați oaspeți,

Marile implicații ale chimiei în producția modernă și aportul ei la progresul societății au determinat, în ultimele decenii, creșterea masivă a volumului industriei chimice, aflată în plin avînt industrial.

Țara noastră dispune de o bază diversificată de materii prime: petrol, a cărui exploatare se face de peste 100 de ani, gaz metan, sare, cărbuni, minereuri, lemn și altele.

O pleiadă de ilustri cercetători români cu renume internațional au creat încă la finele veacului al XIX-lea și la începutul secolului nostru, premisele dezvoltării științei chimiei românești: Alexa Marin, Petre Bogdan, Nicolae Teclu, Nicolae Minovici, Ștefan Micle, C. Istrate, Petru Poni și Carol Davila.

Cîteva date și nume marchează momente mai deosebite în istoria chimiei în țara noastră;

1908, cînd Lazăr Edeleanu a elaborat pentru prima dată metoda care îi poartă numele, de rafinare selectivă a petrolului lampant cu bioxid de sulf lichid, deschizînd calea valorificări petrolului în prelucrarea chimică;

1936, anul în care s-a construit la Uzinele chimice din Tîrnăveni o instalație pentru fabricarea amoniacului sintetic. Amintim totodată că în 1941, la Uzinele chimice din Copșa Mică, s-a realizat fabricarea aldehidei formice prin oxidarea directă a metanului.

Tradițiile școlii românești de chimie au fost reluate de o serie de savanți și cercetători care, în anii de după război, și-au adus aportul la propășirea industriei chimice. Printre aceștia trebuie amintite lucrările regretatului profesor C. D. Nenițescu, unul din membri comitetului de onoare al congresului. Aducem un pios omagiu memoriei acestui eminent om de știință, decedat subit acum 7 săptămîni.

În enumerarea factorilor care au concurat la dezvoltarea industriei chimice românești trebuie subliniat rolul infrastructurii științifice de care depinde ritmul de dezvoltare și nivelul tehnic al producției.

Etapele parcurse de la nucleele de cercetări chimice răzlețe de dinainte de război și pînă la cercetarea organizată de astăzi, sînt remarcabile.

Industria chimică dispune în prezent de o puternică rețea de cercetări fundamentale, aplicate și experimentale.

Întreaga rețea de cercetare, creată în cadrul industriei chimice a adus o contribuție esențială la dezvoltarea și perfecționarea producției. Peste 1000 de teme au fost introduse și aplicate în industrie în perioada 1955—1969.

Despre eficiența activității de cercetare aplicate vorbește grăitor faptul că, în ultimii ani, peste un sfert din producția chimică a țării s-a realizat în instalații realizate pe baza cercetării și proiectării proprii, în special în domeniul detergenților coloranților intermediari, pentru industria textilă și pielăriei, materiale plastice, cauciuc sintetic, pesticide și medicamente.

Rezultatele obținute de institutele de cercetări se materializează prin importante realizări ale industriei noastre chimice. Prin aplicarea a 160 de teme mai importante, elaborate de principalele institute de cercetări s-a obținut, în anul 1968, un spor de producție de 5 miliarde lei.

Institutele noastre de proiectări, în această perioadă, și-au perfecționat cunoștințele, ceea ce a făcut posibilă realizarea multor instalații în țară și participarea specialiștilor români la construirea unor obiective ale industriei chimice în diferite țări străine, printre care: India, R. P. D. Coreeană, Iran, R.A.U., Turcia.

Completarea imaginii industriei chimice românești impune și prezentarea cîtorva date în domeniul comerțului exterior și al investițiilor.

În perioada 1951—1955, din totalul investițiilor, industriei chimice i s-a alocat 7,7%, iar în perioada 1960—1970 volumul alocat reprezintă circa 19%.

România a ajuns astăzi să aibă o industrie chimică care a realizat în 1969 o producție de 34 de ori mai mare decît în 1950 și un ritm mediu anual de creștere de peste 20% în perioada 1950—1969.

Cea mai dinamică dintre subramurile industriei chimice românești este petrochimia care a beneficiat în ultimul plan cincinal de circa 55% din totalul investițiilor alocate industriei chimice. Exprimate prin consumul de carbon al principalelor cerințe petrochimice, cifra de 25 kg pe locuitor situează România printre țările care posedă o industrie petrochimică dezvoltată.

Exportul produselor chimice românești a crescut în ultimii cinci ani de peste trei ori față de cincinalul anterior. Ponderea lui în totalul exportului românesc a crescut de la 2,2% în anul 1960 la peste 11% în 1969.

România livrează în 70 de țări peste 90 de gupe de produse chimice, printre care se citează produsele sodice, materialele plastice, fire și fibre chimice, solvenți organici, anvelope, medicamente și altele.

Încheind, aș dori să vă informez că ne propunem să menținem în viitor un ritm de creștere anual destul de ridicat, între 16—17%, asigurînd dezvoltarea cu precădere a petrochimiei. Pentru punerea în funcțiune în cincinalul viitor a celor 300 noi capacități necesare asigurării ritmului de dezvoltare a industriei chimice, se alocă acestei ramuri un sfert din volumul investiției industriale, respectiv un volum de două ori mai mare decît în perioada 1966—1970.

Direcțiile principale către care vom îndrepta eforturile noastre de dezvoltare a industriei chimice în viitorul deceniu urmăresc să răspundă cerințelor dezvoltării de ansamblu a

economiei naționale, să asigure o participare din ce în ce mai activă la schimbul internațional de produse chimice. Vom acorda prioritate producției de îngrășăminte, a cărui volum va fi în anul 1975 de 2,6 ori mai mare decît în acest an, într-o structură îmbunătățită, în favoarea îngrășămintelor complexe și cu conținut ridicat în substanță activă.

Noile capacități urmează să ne asigure în 1975 dublarea producției de materiale plastice, îndeosebi prin creșterea producției de termoplaste, poliolefine, produse polivinilice și polistirenice.

În 1975 capacitățile de producție a firelor și fibrelor chimice vor crește substanțial față de anul acesta.

Producția prevăzută pentru soda calcinată urmează să depășească 1 mil. t, iar cea de sodă caustică să se dubleze față de nivelul anului 1970.

Paralel cu dezvoltarea întregii producții chimice se va dezvolta industria de sinteză fină și produse cosmetice și a auxiliarilor pentru industria textilă și pielărie.

Un loc de seamă va ocupa dezvoltarea industriei de celuloză și hîrtie.

Pentru realizarea programului nostru de dezvoltare, avem în vedere experiența științifică și tehnică a cadrelor noastre de chimiști, precum și realizările obținute pe plan mondial pe baza unei largi cooperări internaționale.

Stimați delegați,

Îmi exprim deplina satisfacție și bucurie de a saluta de la această tribună prezența la acest congres de chimie industrială a unor eminenți reprezentanți ai industriei chimice, și științelor chimice.

Vom avea posibilitatea de a intra în contact direct cu apreciați specialiști din diferite domenii și a ne informa, în cursul dezbaterilor congresului, asupra unor probleme ce interesează chimia industrială.

Apreciem la justa sa valoare rolul congresului pentru dezvoltarea unei largi cooperări internaționale.

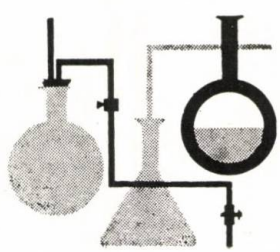
Evoluția chimiei contribuie la crearea perspectivelor pentru soluționarea problemelor dificile ale lumii contemporane.

Totodată nimeni nu ignorează faptul că progresul chimiei, la fel ca și alte descoperiri științifice și realizări ale geniului uman, aduce nu numai promisiunea de a vedea îmbunătățindu-se soarta omului, dar și pericolul distrugerii.

Sîntem pentru folosirea chimiei exclusiv în favoarea progresului și bunăstării omenirii. Din aceste considerente vom da o deosebită importanță tuturor inițiativelor care ne vor permite să ne cunoaștem mai bine, care vor duce la consolidarea cooperării internaționale și la colaborarea fructoasă în vederea dispariției odată pentru totdeauna în lume a foametei, mizeriei.

Sîntem convinși că dezbaterile celui de al XXXIX-lea Congres Internațional de Chimie Industrială vor contribui într-o și mai mare măsură la dezvoltarea chimiei industriale în lume în vederea progresului și îmbunătățirii condițiilor de viață.

Permiteți-ne ca în încheiere să adresăm un călduros salut de bun venit tuturor participanților la acest Congres și să le urăm succes în munca ce o vor desfășura.



CONFERINȚĂ PLENARĂ

CHIMIA FIZICĂ ÎN SERVICIUL INDUSTRIEI CHIMICE

*Acad. prof. dr. doc. I. G. MURGULESCU**

Chimia fizică are o vîrstă suficient de înaintată — chiar la scara istoriei dezvoltării științei — pentru a justifica un *compte rendu* asupra contribuției sale nu numai la augmentarea cunoașterii, ci și la progresul economiei, și îndeosebi, al industriei chimice, care ocupă un loc atît de important în economia societății moderne. Într-adevăr, încă la jumătatea secolului al XVIII-lea, marele savant rus Mihail Vasilievici Lomonosov intuiește cu deplină claritate obiectul și rosturile acestei ramuri a chimiei. Într-un raport prezentat în anul 1751, el scrie [1]: „Am dictat studenților pentru prima dată bazele chimiei fizice." Din acest obiect el ținea săptămînal 4 ore de curs.

Chimia fizică forma, însă, nu numai obiectul activității didactice a lui Lomonosov, ci și al preocupărilor sale științifice. În 1754, unul dintre elevii săi și-a susținut disertația de doctor în chimie fizică — cea dintîi disertație în acest domeniu din istoria științei și învățămîntului.

Concepția lui Lomonosov despre chimie fizică, ca o nouă disciplină a științelor chimice, n-a avut ecoul meritat și a rămas multă vreme dată uitării. Abia un secol mai tîrziu, profesorul Beketov, inspirîndu-se din lucrările lui Lomonosov, inițiază în 1865, la Universitatea din Harkov, un curs pe care-îl intitulează „chimie fizică". Se înființează la Universitatea din Harkov chiar o secție de specializare în „chimia fizică", se organizează lucrări de laborator pentru studenții secției, se efectuează cercetări din domeniul acestei discipline.

În a doua jumătate a secolului al XIX-lea, cercetările de chimie fizică se dezvoltă cu repeziciune și se înceățenesc în numeroase țări. Își face apariția o avalanșă de lucrări cu subiecte din chimia fizică, dintre care menționăm lucrările și rezultatele lui M. Berthelot și L. Péan de St. Gilles asupra afinității chimice și a echilibrului chimic (1862—1879), lucrările lui H. Sainte Claire Deville asupra disociației termice (1864—1866), ale lui C. M. Guldberg și P. Waage asupra afinității chimice (1864—1879), ale lui Horstman asupra termodinamicii chimice (1869—1877) și ale lui H. von Helmholtz (1877—1883), cercetările memorabile ale lui J. W. Gibbs asupra echilibrului în sisteme eterogene (1876—1878), lucrările de termochimie ale lui J. Thomsen (1882—1886), ale lui J. H. van't Hoff de stereochimie (1877), de dinamică chimică (1884) și de termodinamică chimică (1885), ale lui Planck privind termodinamica soluțiilor diluate (1883—1887), cercetările lui Svante Arhenius asupra soluțiilor de electroliți (1887) și multe altele [2]. La Universitatea din Leipzig se înființează prima catedră de chimie fizică [3].

Unitatea de conținut, scop și metodă care caracterizează cercetările și rezultatele reflectate în lucrările menționate a permis determinarea obiectului și constituirea unei noi științe: chimia fizică. Evenimentul prin care a fost omologată definitiv existența noii științe îl formează apariția primei reviste de chimie fizică: „Zeitschrift für physikalische Chemie", în ianuarie 1887, sub îngrijirea lui Wilh. Ostweld și J. H. van't Hoff. Începînd din acest moment se poate vorbi despre chimie fizică modernă.

În anii care au urmat, cercetările de chimie fizică s-au dezvoltat și s-au diversificat. Interesul crescînd pentru noua știință și participarea unui număr sporit de savanți la îmbogățirea patrimoniului său se oglindesc în creații științifice dintre cele mai semnificative. Chimia fizică devine treptat obiect de studiu în facultăți cu drepturi egale, alături de chimia descriptivă, anorganică și organică. Se organizează laboratoare de chimie fizică, atît pentru scopuri didactice, cît și pentru cercetare. În țările cu activitatea științifică dezvoltată se editează după modelul revistei germane menționate, reviste proprii de chimie fizică: „The Journal of Physical Chemistry", în S.U.A. (începînd din 1896), „Journal de Chimie physique", în Franța (începînd din 1903), iar în U.R.S.S. anii puterii sovietice (începînd din 1926) „Jurnal Fiziceskoi Himii" și altele.

O dată cu dezvoltarea preocupărilor de chimie fizică se diversifică cercetările și creațiile din această disciplină. Ca urmare, unele din ramurile sale iau un mare avînt și se profilează ca discipline de sine stătătoare, cu direcții proprii de evoluție, cu organe proprii de publicitate. Prima care pășește pe această cale este electrochimia. Deja spre sfîrșitul secolului trecut apare „Zeitschrift für Elektrochemie" (începînd din 1894), urmat de „Journal of Electrochemical Society" (din 1902). Procesul se continuă pînă în zilele noastre, prin apariția revistei „Elektrohimia" în U.R.S.S. (din 1965) și „Electrochimica Acta" în Marea Britanie (din 1956). Pentru a difuza rezultatele tot mai bogate din domeniul structurii și legăturii chimice se editează „Jurnal Strukturnoi Himii" în U.R.S.S. (din 1960), „Theoretica Chimica Acta" în R. F. a Germaniei (din 1962). Cercetările de cinetică chimică și cataliză își constituie periodice proprii, cum este „Kinetik i Kataliz" (în l. rusă), din 1960.

Începînd din anul 1969 apare „The Journal of Chemical Thermodynamics" (U.S.A.), iar în acest an se anunță editarea unui nou periodic de termodinamica chimică. Prof. H. A. Skinner unul dintre fondatorii și editorii revistei „Journal of Chemical Thermodynamics", a participat la a II-a Conferință republicană de chimie fizică, care și-a desfășurat lucrările la București, între 1 și 4 septembrie 1970.

Această sumară privire retrospectivă asupra evoluției chimiei fizice ne arată dezvoltarea impetuoasă și diversificarea accelerată a preocupărilor și creațiilor din această știință. Fenomenul se explică, mai ales, prin poziția sa — peste frontierele care separă chimia de fizică — ca disciplină care restabilește unitatea dintre cele două științe — fizica și chimia — abandonată un timp din motive de organizare și divizare a muncii științifice. Chimia fizică reprezintă o negare a fragmentării cunoașterii științifice cauzată de procesul de specializare în cercetare și, totodată, un efort de integrare — de întregire — a științei, sub imboldul interdependenței și unității fenomenelor din natură. Importanța și utilitatea științelor de factura chimiei-fizice, cum sînt: geofizica și geochimia, biofizica și biochimia, atît pentru progresul cunoașterii, cît și pentru rodnicile lor aplicații practice, sînt astăzi cuasi-unanim recunoscute. Chimia fizică nu s-a bucurat însă în trecut de prețuire unanimă. Dimpotrivă, multă vreme, în cercuri largi de chimiști, era privită cu neîncredere această nouă ramură a chimiei, căreia nu i se vedea sensul și nu i se aprecia utilitatea. Cînd eram student am făcut cunoștință în repetate rînduri cu ironia mușcătoare cu care erau răsplătiți cei ce se ocupau cu chimia fizică. Se spunea astfel „Chimiștii fizicieni au privilegiul de a fi cei mai mari chimiști între fizicieni și cei mai mari fizicieni între chimiști." Nu este de mirare, deci, că, în unele facultăți de științe, chimia fizică nu figura ca obiect de studiu pînă tîrziu, spre finele deceniului al 2-lea al secolului nostru.

Pe măsură ce chimia fizică se constituia ca disciplină unitară de cunoaștere și își îmbogățea conținutul, devenea tot mai dificil să i se conteste ființa sa științifică. I se nega însă cu seninătate utilitatea. Chiar și în anul 1940 mi-a fost dat să aud un profesor universitar avertizîndu-și studenții care se exprimaseră admirativ despre chimia fizică, prin cuvintele: „Aveți dreptate să fiți încîntați de chimie fizică; este o știință interesantă și atrăgătoare; păcat numai că nu are nici o aplicație și nici o valoare practică".

În realitate, adevărul este tocmai contrar. Prosperitatea mereu sporită a chimiei fizice poate fi înțeleasă numai în lumina

* *Director la Centrul de chimie fizică București*

multiplelor și fructuoaselor aplicații științifice și practice pe care ea le-a găsit de la început. Chimia anorganică și organică, utilizînd cuceririle și metodele din chimia fizică, au putut aprofunda și soluționa cu tot mai mult succes problemele proprii, și-au ridicat nivelul teoretic, și-au lărgit orizontul științific. Efectele favorabile ale chimiei fizice s-au resimțit însă, îndeosebi, în chimia analitică. Prin chimia fizică s-au putut așeza baze științifice operațiilor analitice din volumetrie și gravimetrie. Totodată, s-a constituit și se dezvoltă spectaculos analiza fizico-chimică — analiza instrumentală —, care reprezintă aplicarea nemijlocită a rezultatelor și a metodelor experimentale din chimia fizică.

Dintre cele mai importante și fructuoase utilizări și-a găsit și își găsește chimia fizică în tehnologie și inginerie chimică, în metalurgie. Încă de la sfîrșitul secolului trecut și începutul secolului nostru, asistăm la apariția tratatelor și manualelor de chimie fizică aplicată, elaborate în vederea facilitării introducerii și fructificării chimiei fizice în tehnică și, îndeosebi, în industria chimică. Permiteți-mi să citez cîteva din lucrările memorabile de acest fel: F. Haber „Grundriss der Technischenschen Elektrochemie auf Theoretischen Grundlagen", München-Leipzig 1898. Theoretische Grundlagen însemnează de fapt Physikalisch — Chemische Grundlagen. Iar mai tîrziu, de același F. Haber, care a pus cu atîta măiestrie chimia fizică în serviciul marei industrii chimice, publica: Thermodynamik Technischer Gasreaktionen — München — Berlin, 1905. Citez, continuare; A. Arndt „Technische Anwendungen der în Physikalischen Chemie", Berlin, 1907; B. Kremann „Anwendung Physikelisch — Chemischer Theorien auf Technische Processe und Fabrikationsmethoden, Halle a.d.S. 1911. Aceste titluri, lîngă care ar mai putea fi citate numeroase altele, arată preocuparea, de-a lungul mai multor ani, de a pune chimia fizică în serviciul industriei chimice. Procesul acesta a continuat și s-a intensificat în anii care au urmat, iar chimia fizică a pătruns și pătrunde tot mai profund și cu rezultate tot mai spectaculoase în tehnologia și ingineria chimică.

În legătură cu această tendință, încă înainte cu peste 30 de ani, în prefața celui de al III-lea volum din colecția — „Der Chemie — Ingenieur" — Eucken [4] punea ca sarcină importantă pentru propășirea industriei chimice „... să se întindă o punte între bazele teoretice, precumpănitor fizico-chimice, ale proceselor chimice de producție și execuția lor practică".

Această punte poate fi întinsă pentrucă, la soluționarea fiecăreia dintre problemele centrale ale industriei chimice, chimia fizică poate aduce o contribuție fundamentală și de neînlocuit. Astfel, după cum se știe, prima sarcină a industriei chimice constă în a produce substanțe cu însușiri utile din punct de vedere economic-social sau a preface și îmbunătăți materialele existente. Primul pas pe această spinoasă cale îl constituie cercetările de explorare pentru stabilirea unor transformări chimice prin care, din materiale ușor accesibile din punct de vedere economic, să rezulte produse cu valoare economico-socială mult sporită.

Pentru a orienta cu succes asemenea cercetări, pentru finalizarea lor în cel mai scurt timp și fără risipă de forțe științifice și mijloace materiale de cercetare, sînt necesare cunoștințe cît mai profunde și mai complete despre structura chimică a substanțelor, despre relațiile intime dintre structura și însușirile acestora, despre stabilitatea și capacitatea de reacție — despre reactivitatea lor. Astfel se dovedește deosebit de valoroasă cunoașterea relațiilor dintre structura moleculară și proprietățile tinctoriale, terapeutice etc. ale substanțelor. La fel, relațiile dintre structura polimerilor și proprietățile lor fizico-mecanice sînt nu numai interesante din punct de vedere științific, ci totodată, de mare importanță practică industrială.

Cunoștințe sistematice și principiale de acest fel, susceptibile de o largă utilizare, poate furniza — multe, puține — numai chimia fizică. Într-adevăr, legătura chimică și structura moleculelor în lumina proprietăților lor electrice, magnetice și electromagnetice, capacitatea lor de reacție, formează un capitol principal din chimia fizică modernă. Grație introducerii rezultatelor fizicei teoretice și, îndeosebi, ale mecanicii cuantice în chimia fizică, cunoștințele despre natura și aspectele legăturii chimice au evoluat mult în ultimele decenii. S-a creat teoria cuantică a valenței al cărei scop — parțial atins deja — este să așeze structura moleculelor și reactivitatea lor chimică pe terenul sănătos și rodnic al dinamicii electronilor de valență. Totodată, aplicarea pe scară tot mai mare a spectrografiei optice, a spectrografiei de raze X, a măsurătorilor de rezonanță paramagnetică, electronică sau nucleară, a spectrometriei de microunde a condus la rezultate de o mare bogăție privind structura moleculară a substanțelor, modul de legătură intermoleculară și interacțiile existente în edificiul molecular și în asociațiile moleculare. Tot acest vast patrimoniu al chimiei fizice este și va fi tot mai mult pus în valoare pentru a rezolva complexul amintit de probleme și a asigura astfel progresul industriei chimice.

În prezent, sîntem departe de a putea alege cu certitudine materialele inițiale și a determina astfel — stante pede — procesele chimice prin care s-ar putea obține produse cu calități dorite. Dar datele teoretice cuanto-chimice privind raportul dintre structura substanțelor și proprietăților lor ne pun la îndemînă ipoteze utile de lucru, baze de plecare și puncte de reazim pentru cercetare și ne cruță de rătăcirea fără călăuză pe drumul lung și anevoios al empiriei.

O altă importantă sarcină a industriei chimice constă în a îmbunătăți procesele de fabricație — procesele tehnologice — sau a elabora procese tehnologice noi, mai eficiente, mai perfecționate. Prima chestiune care se ridică în legătură cu perspectivele industriale ale unui proces chimic privește randamentul reacției sau sistemului de reacții puse la baza sa. Care sînt factorii care determină sau influențează randamentul chimic și cum se poate acționa asupra lor pentru a obține randamentul maxim al unei reacții chimice? La această problemă, termodinamica chimică — un alt principal capitol din chimia fizică — a elaborat de multă vreme o solutie generală și completă.

Dacă reacțiile chimice ar fi totale, este evident că problema randamentului de reacție nu s-ar pune. Procesele chimice duc însă, așa cum se știe, la stări de echilibru, în care produsele de reacție coexistă cu părți nereacționate din substanțele inițiale, din reactanți. Cu cît fracțiunea din cantitatea reactanților este mai mare cînd echilibrul este atins, cu atît randamentul de reacție este mai mic și, cu cît reacția se deplasează mai mult spre formarea produșilor de reacție, cu atît randamentul crește. Randamentul unui proces chimic poate fi deci, perfect determinat din datele privind echilibrul chimic corespunzător. În volumul al III-lea din colecția „Der Chemie — Inginieur" — pe care am mai menționat-o Eucken [5] intitulează sugestiv partea I din lucrare: „Randamentul maximal și deducerea sa pe baza echilibrului chimic".

Grație creațiilor științifice ale unor mari savanți ca Horstman, J. H. van't Hoff, J. W. Gibbs, H. von Helmholtz, Nernst Duhem, Lewis și alții a fost edificată termodinamica chimică, în cadrul căreia, prezentarea echilibrului chimic ocupă un loc de primă importanță. Astăzi, teoria și practica echilibrului chimic fac parte din sistemul de cunoștințe care se predau studenților atît în facultățile universitare de chimie, cît și în facultățile de chimie industrială și sînt îndeobște cunoscute în lumea profesioniștilor chimiști. Prin aceasta sînt date elementele necesare pentru a aborda cu succes și problemele legate de randamentul proceselor chimice.

Termodinamica chimică permite, evident, evaluarea randamentului teoretic, a randamentului ideal maxim, cînd toate reacțiile chimice parțiale care constituie procesul chimic total sînt reversibile. În condiții industriale de execuție a proceselor chimice, în care se sacrifică sensibil reversibilitatea fenomenelor, randamentul obținut rămîne sub valoarea teoretică maximă.

Echilibrul a numeroase reacții de importanță industrială a fost studiat, stabilindu-se constantele de echilibru, în funcție de temperatură și presiune, dintre care vom menționa: echilibrul reacției de formare a oxidului de azot din aer, echilibrul reacției de formare a amoniacului din elemente, echilibrul reacției de formare a gazului de apă, procesul Deacon de fabricare a clorului. Toate acestea sînt echilibre în sisteme omogene. Dintre echilibrele în sisteme eterogene menționăm: echilibrul de disociere a carbonaților și, îndeosebi, a carbonatului de calciu, utilizat la obținerea oxidului de calciu; echilibrul de disociere a oxizilor metalici și de oxidare a metalelor; echilibrul de oxido-reducere a metalelor cu CO, respectiv cărbune; echilibrul de disociere a halogenurilor metalice.

Din domeniul chimiei organice menționăm echilibrul de formare a hidrocarburilor din carbon și hidrogen; echilibrul de formare a metanului, a alcoolului metilic sau a aldehidei formice din CO și H_2; echilibrul de formare a acidului cianhidric din elemente; echilibrul de formare a acetilenei din metan, a benzenului din acetilenă; echilibrele de cracare a hidrocarburilor.

Exemplele citate reprezintă o infimă parte din echilibrele studiate, care constituie o largă contribuție adusă de termodinamica chimică la soluționarea importantei probleme a randamentului de reacție. Dispunem astăzi de numeroase monografii și tabele cu un bogat conținut de date privind echilibrele și randamentele de reacție [6].

În ultimele decenii, un mare avînt a luat termodinamica statistică, care aplică postulate, teoreme şi metode din mecanica statistică clasică şi cuantică pentru aprofundarea şi soluţionarea problemelor de termodinamică, pentru deducerea mărimilor şi funcţiunilor termodinamice. În acest scop, mărimile şi funcţiunile termodinamice sînt corelate cu date atomice şi moleculare: mase şi distante interatomice, momente de inerţie moleculare, frecvenţe de vibraţie a atomilor în molecule etc ...

Printre mărimile care se pot calcula cu ajutorul metodelor din termodinamica statistică sînt şi constantele de echilibru ale reacţiilor chimice. Prin aceasta, termodinamica statistică îşi aduce la rîndul său contribuţia preţioasă la problema randamentelor proceselor de producţie din industria chimică.

Termodinamica chimică este chemată şi în viitor să-şi aducă sprijinul său industriei chimice, furnizînd date tot mai exacte pentru mărimile şi funcţiunile termodinamice, necesare pentru aprofundarea şi perfecţionarea proceselor chimice industriale existente, pentru elaborarea unor noi procese tehnologice.

Dar, pentru ca o reacţie chimică să poată fi pusă la baza unui proces tehnologic trebuie ca ea să se petreacă cît mai repede, la o scară de timp compatibilă cu cerinţele tehnicii şi productivităţii industriale. Termodinamica lasă deschisă problema timpului necesar pentru ca o reacţie chimică să se termine, să atingă starea sa finală de echilibru. În industrie, însă unde, mai mult decît oriunde," timpul este bani", nu este indiferent dacă un proces chimic poate avea loc în secunde, minute, ore sau ani. De aceea, perspectivele tehnologice ale unui proces chimic depind hotărîtor de viteza sa, în anumite condiţii de concentraţie şi temperatură, de posibilitatea de a-i influenţa viteza pentru a o aduce la o ascară avantajoasă. Perfecţionarea şi elaborarea proceselor tehnologice adaptate cerinţelor industriei chimice pun, deci, problema cunoaşterii legilor şi regularităţilor privind vitezele de reacţie, factorii care le determină sau le influenţează.

La această nouă problemă legată de desfăşurarea proceselor tehnologice din industria chimică vine în întîmpinare cu soluţii concrete, cinetica chimică — o altă ramură principală a chimiei fizice. Analiza cinetică a proceselor chimice furnizează nu numai dependenţa formală a vitezei de reacţie de concentraţie şi temperatură, ci permite adesea să se obţină o cunoaştere largă a proceselor fizico-moleculare parţiale care constituie reacţiile chimice globale, rezultat important nu numai din punct de vedere teoretic, ci şi practic.

Un sistem destul de voluminos de cunoştinţe din cinetica chimică este predat studenţilor din facultăţile de chimie şi nu este cazul să fie reluat aici. Ceea ce merită să fie reamintit sînt condiţiile în care poate fi scurtată durata unei reacţii chimice fără a-i varia randamentul. Binecunoscuta ecuaţie a lui Arhenius ne arată că la acest rezultat se poate ajunge pe următoarele trei căi: mărirea numărului de ciocniri intermoleculare, ridicarea temperaturii sau coborîrea energiei de activare. Dintre aceste căi, cea mai interesantă este a 3-a: micşorarea energiei de activare. Acest rezultat se obţine, aşa cum se ştie cu ajutorul unor substanţe numite catalizatori, care nu apar în produsul final. Variaţia vitezei de reactie cauzată de prezenţa catalizatorilor poartă numele de cataliză. Dezvoltarea pe care o cunoaşte acest domeniu al cineticii chimice se datoreşte în primul rînd, exigenţelor industriei chimice şi petroliere. De o atenţie deosebită s-a bucurat şi se bucură cataliza eterogenă.

Achiziţiile ştiinţifice moderne ale fizicii şi chimiei fizice şi îndeosebi dezvoltarea teoriei stării solide au jucat un rol hotărîtor în orientarea cercetărilor asupra catalizei. La aceasta a contribuit, de asemenea, introducerea tot mai mult în laboratoare a difracţiei razelor X, microscopiei electronice, difracţiei neutronilor şi a altor metode fizice. Să notăm, de asemenea, rolul important, pentru avansarea concepţiilor despre cataliză, al cercetărilor şi teoriilor asupra fenomenelor de adsorbţie superficială.

Aplicarea teoriilor moderne cu privire la starea solidă şi îndeosebi consideraţiile care decurg din structura electronică a catalizatorilor au deschis calea spre o înţelegere mai profundă a activităţii catalitice a solidelor şi a permis o împărţire raţională a solidelor active în trei clase: catalizatori conductori, semiconductori şi izolatori. Corpurile din primele două clase se caracterizează prin prezenţa de sarcini electrice mobile în întreaga masă a solidului, pe cînd izolatorii nu posedă asemenea sarcini.

Numeroase cercetări au fost efectuate asupra structurii electronice a catalizatorilor, asupra influenţei acesteia asupra chemosorbţiei solidelor şi asupra mecanismului reacţiilor catalitice. Importanţa factorului electronic se confirmă pentru catalizatorii metalici şi semiconductori. Catalizatorii izolatori au fost mai puţin studiaţi, cu excepţia catalizatorilor silico-aluminaţi, utilizaţi în reacţiile de cracare şi izomerizare a hidrocarburilor.

Cu toate progresele realizate în domeniul catalizei şi catalizatorilor, nu dispunem de o teorie unitară asupra acţiunii catalitice a solidelor. La ora actuală se disting, din acest punct de vedere, mai multe orientări, mai multe şcoli. De aceea, este imposibil, chiar dacă facem apel la concepţiile moderne, de a prevedea cu certitudine activitatea unui catalizator sau a prepara un catalizator care să corespundă la o operaţie anumită, determinată mai dinainte. Rezolvarea acestor probleme capitale pentru avîntul industriei chimice şi petroliere este încă dominată de empirism şovăitor şi de cele mai multe ori costisitor.

Este evident că numai cercetarea structurii intime a solidelor utilizate în cataliza eterogenă, a interfaţei şi a proprietăţilor fizice şi chimice ale acesteia, a activităţii catalizatorilor faţă de anumite reacţii va duce la o mai bună cunoaştere a fenomenelor de cataliză şi la o punere în valoare mai eficientă a acestui fenomen în industria chimică. Rezultatele obţinute pe această cale sînt deja încurajatoare. Mai este necesar însă un mare efort, atît experimental, cît şi teoretic pentru a se putea ajunge la o concepţie satisfăcătoare asupra activităţii catalitice a solidelor.

De o atenţie tot mai mare începe să se bucure şi cataliza omogenă, în care un rol deosebit revine combinaţiilor complexe ale metalelor din grupa platinei. Se fac auzite tot mai multe aprecieri optimiste privitoare la viitorul catalizei omogene. Astfel, într-un raport recent al Consiliului cercetării ştiinţifice din Marea Britanie se sugerează că peste 12—20 de ani este posibil ca jumătate din sistemele catalitice utilizate în industria chimică organică grea să fie omogene. Dar chiar şi în faţa unui optimism mai ponderat, un avînt al cercetărilor din domeniul catalizei omogene este nu numai justificat, dar chiar de dorit.

Să menţionăm, în sfîrşit, recentele cercetări şi aplicaţii ale catalizei stereospecifice care deschide noi căi rodnice în chimia macromoleculară.

Dată fiind importanţa practică deosebită a catalizei pentru industria chimică şi petrolieră, cercetarea fenomenelor catalitice a luat o mare amploare. În unele ţări au fost create chiar mari institute ştiinţifice profilate exclusiv pe studiul catalizei şi pe elaborarea catalizatorilor. Numai în Europa funcţionează trei asemenea institute: la Novosibirsk, în U.R.S.S., la Rostok în R.D.G. şi la Lyon — Ville Urbanne în Franţa. La recenta Conferinţă Republicană de Chimie Fizică (Bucureşti 1—4 sept. 1970) a ţinut o conferinţă plenară acad. Boreskov, directorul Institutului de cataliză din Novosibirsk, iar mai mulţi oameni de ştiinţă de la Institutul de cataliză din Lyon au prezentat comunicări ştiinţifice de interes teoretic şi practic deosebit.

De mare importanţă practică s-a dovedit a fi cinetica proceselor nestationare, în care se pot încadra fenomenele de combustie, flăcările, exploziile. Cercetarea acestor fenomene conduce la determinarea unor date cinetice utile (limite de aprindere, limite de explozie, propagarea undelor de explozie etc.), caracteristice pentru combustibilii lichizi şi solizi destinaţi propulsiei rachetelor spaţiale.

Multe dintre aceste procese sînt reacţii rapide, pentru a căror urmărire s-au elaborat metode experimentale speciale: metoda tuburilor de şoc, fotoliza fulger (flash photolyse) şi metodele de relaxare legate de salturile de temperatură, de presiune, de cîmp electric. Creatorul metodelor de relaxare, profesorul Manfred Eigen, directorul Institutului de chimie fizică Max Planck din Göttingen, Laureat al Premiului Nobel, a onorat a II-a Conferinţă Republicană de Chimie Fizică din Bucureşti cu o conferinţă plenară.

Tot în cadrul aplicării cineticii chimice în vederea elaborării şi perfecţionării tehnologiei chimice vom încerca să aşezăm şi contribuţiile practice ale unei alte ramuri a chimiei fizice, electrochimia. Încercarea apare perfect justificată dacă se are în vedere că baza ştiinţifică a practicii electrochimice este reprezentată în cea mai mare măsură prin cinetica proceselor de electrod.

Electrochimia este printre primele ramuri ale chimiei fizice care şi-au găsit largi aplicaţii industriale. Obţinerea metalelor grele şi a semiconductorilor prin electroliză, fabricarea apei oxigenate şi a peroxizilor, a clorului, a metalelor uşoare şi a hidroxizilor alcalini pe cale dectrochimică sînt cîteva dintre marile şi binecunoscutele industrii electrochimice. Analiza relaţiilor dintre „tensiunea electrochimică şi curentul de elec-

troliză" stă la baza studiului proceselor de electrodă. Limitată un timp la soluții, cercetarea fenomenelor de electrodă s-a orientat cu succes în ultimul timp și spre sărurile topite, care reprezintă electroliți de mare concentrație, adevărate lichide ionice.

Un fenomen neplăcut și păgubitor pentru întreaga industrie la a cărui limitare și combatere electrochimia a fost chemată să-și aducă contribuția, este coroziunea metalelor. Progresele cineticii proceselor de electrodă furnizează nu numai o cunoaștere exactă a fenomenelor de coroziune, ci permit totodată elaborarea unor metode eficiente pentru combaterea acestor fenomene. Protecția electrochimică a conductelor metalice magistrale și a altor lucrări de artă oglindește contribuția majoră a electrochimiei la combaterea și limitarea coroziunii metalelor.

Pentru cercetarea fenomenelor de electrodă, metodele experimentale au fost considerabil perfecționate în ultimele decenii prin introducerea de dispozitive electronice care permit să se obțină — să se înregistreze — caracteristici riguros potențiostatice și galvanostatice. Se îmbunătățesc, de asemenea, tehnicile de cercetare în electrochimia sărurilor topite. Este neîndoielnic faptul că electrochimia va ajunge în viitor la noi cuceriri științifice utile industriei chimice.

O mențiune merită și contribuțiile practice ale foto și radiocineticii, ale foto- și radiochimiei în general. Prima își are cîmpul său de aplicații în industria fotografică, ale cărei produse au devenit populare. Acțiunea chimică a radiațiilor ionizante a fost pusă în valoare numai în ultimele decenii, o dată cu posibilitatea de a construi surse puternice de radiații și mai ales de radiații γ.

Utilizarea radiațiilor permite să se realizeze la temperaturi coborîte transformări chimice care altfel nu ar fi putut avea loc decît la temperaturi ridicate, ceea ce face posibil să se inițieze procese chimice în condiții economice. Rezultă totodată radicali liberi, dintre care unii inaccesibili prin alte procedee. Dintre reacțiile chimice, atît radicalice, cît și ionice, produse sau amorsate de radiațiile ionizante, care și-au găsit aplicații în industria chimică menționăm: polimerizarea, reticularea și grefarea polimerilor, halogenarea, sulfurarea, oxidarea și peroxidarea hidrocarburilor și altele. În polimerizarea și grefarea materialelor plastice, înnobilarea lemnului, tratarea cimentului și a betoanelor s-au obținut rezultate de o reală importanță economică. În acest scop a fost elaborat un vast efort de cercetare care în anii ce urmează va lua un și mai mare avînt.

Ultimul complex de probleme puse de dezvoltarea industriei chimice se leagă de elaborarea utilajului și a instalațiilor necesare pentru executarea proceselor tehnologice, pentru desfășurarea reacțiilor chimice la scară industrială. Chimia fizică își aduce contribuția sa de neînlocuit și la soluționarea acestor probleme.

Se știe că în transformarea materiilor prime în produse chimice industriale intervin prelucrări fizice și chimice. Treapta de prelucrare chimică este faza cea mai importantă a procesului tehnologic, de care depinde hotărîtor economicitatea sa și se efectuează în așa-numitele reactoare chimice. Proiectarea reactoarelor chimice este o activitate specifică a ingineriei chimice, care o deosebește de celelalte ramuri de inginerie. În proiectarea reactoarelor este necesară o întreagă enciclopedie de cunoștințe, din variate domenii — mecanica fluidelor, transfer de masă și de căldură, termodinamică chimică, cinetică chimică.

Într-adevăr, principalele chestiuni la care trebuie dat răspuns prealabil la proiectarea reactoarelor chimice pot fi formulate în felul următor:

— Ce transformări chimice se produc în instalație, cu ce avans de reacție și cu ce randament ?

— Cu ce viteză au loc transformările sau cu ce viteză ne convine să se desfășoare ?

La prima chestiune, așa cum am arătat mai înainte, un răspuns complet furnizează termodinamica chimică; la a doua întrebare răspunsul poate fi obținut prin îmbinarea datelor furnizate de cinetica chimică, mecanica fluidelor și teoria fenomenelor de transport.

Aplicînd judicios datele și legile din termodinamica și cinetica chimică se pot optimiza caracteristicile constructive pentru diferitele genuri de reactoare chimice [8].

Am încercat să schițez aspecte privind prezența chimiei fizice în complexul dezvoltării industriei chimice. Sper să fi putut arăta că, chimia fizică nu numai că și-a adus o contribuție majoră la progresul industriei chimice, dar nici n-ar fi de conceput înflorirea de astăzi a acestei industrii fără chimia fizică, care i-a furnizat o bază științifică trainică și de neînlocuit. Numai în lumina multiplelor sale aplicații științifice și practice se poate explica dezvoltarea impetuoasă și diversificarea accelerată a preocupărilor și cercetărilor din chimia fizică. De aceea, toate țările au dezvoltat și dezvoltă cercetările din domeniul acestei științe fie în cadrul facultăților, fie în institute de cercetări chimice.

În Republica Socialistă România preocuparea științifică pentru teme de chimie fizică se găsesc la chimiștii români încă din anul 1900. Astfel, profesorul G. G. Longinescu de la Universitatea din București își începe în 1901 cercetările sale privind structura moleculară a fazelor condensate și fenomenelor de asociație moleculară [9].

O dezvoltare sistematică a cunoscut chimia fizică în România numai în anii puterii populare, o dată cu avîntul general al învățămîntului și științei. În urma Reformei Învățămîntului din 1948, a fost introdusă chimia fizică ca obiect de studiu în toate facultățile de chimie din universități, în facultățile de chimie tehnologică din institutele politehnice și în alte facultăți cu profil chimico-tehnologic. La Facultatea de chimie a universității din București au fost organizate secții de specializare în chimie fizică (1951) și în chimia radiațiilor (1957—1958). Pe lîngă îndeletnicirile didactice se desfășoară la catedrele de chimia fizică și o vie activitate de cercetare. Pentru diversificarea și aprofundarea cercetărilor din această știință a fost creeat Centrul de chimie fizică din București. Au fost pregătite numeroase cadre tinere, specializate în diferite domenii din chimia fizică, care contribuie prin creațiile lor științifice la rezolvarea problemelor puse de industria noastră chimică, în plin avînt, și la progresul general al științelor fizice și chimice.

Ajungînd la capătul alocuțiunei mele, îmi vin în minte cuvintele ilustrului atomist al antichității, Lucrețius Caro: [10].

Multaque preterea tibi possum commemorando.
Argumenta, fidem dictis conradere nostris.

În adevăr, multe alte dovezi aș putea aduce, pentru a da crezare spuselor mele. Timpul fiind însă înaintat, voi mai menționa o singură chestiune care ar merita, de fapt, o prezentare amplă: Rolul și contribuția chimiei fizice la formarea și perfecționarea chimiștilor din inudustria chimică. În lipsă de timp, mă mulțumesc să adresez chimiștilor profesioniști, oricare ar fi locul lor de muncă, îndemnul de a-și îmbogăți mereu cunoștințele de chimie fizică, disciplină a cărei aprofundare și însușire ne răsplătește cu atît de mari satisfacții teoretice, cît și cu prețioase cunoștințe pentru multiple aplicații practice, profesionale.

Pibliografie

1. Kapustinski A. F. „M. V. Lomonosov, — întemeietorul Chimiei-fizice" Moscova, 1949, p. 15—19.
2. Jellinek, K. Lehrbuch der Physikalischen Chemie, I. Stuttgart, 1928, p. 5—7; III, Stuttgart, 1930, p. 1—3.
3. Jost, W. În Ann. Rev. of Phys. Chem., 17, 1966, p. 1.
4. Physikalische-Chemische und Wirtschaftliche Gesichtspunkte für die Dürchfuhrung Chemischer Operationnen, editată de A. Eucken, Leipzig, 1937, p. 6.
5. Physikalische-Chemische und Wirtschaftliche Gesichtspunkte für die Dürchführung chemischer Operationnen, editată de A. Eucken, Leipzig, 1937, p. 176.
6. Rossini, F. Chemical Thermodinamics, New York, London 1950, p. 475.
7. The Science Research Council, Report of the Organometallic Chemistry Panel, noiemb., 1968.
8. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, (traducere din limba engleză), București, 1967.
9. Longinescu, G. G. În: Ann. Scient. Univ. Jassy, 1, 1901 p. 3 591; 2, 1903, p. 288; 3 1904, p. 26.
10. Caro, Lucrețius, De rerum natura. Cartea I. 394—395.

◇ ◇ ◇

EFICIENȚA ECONOMICĂ A CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE

Ing. M. FLORESCU,
(text prescurtat)

Revoluția în știință și în tehnică s-a desfășurat de-a lungul veacului XX într-un ritm care s-a accelerat continuu, datorită unor vaste acumulări gnoseologice, a extinderii fără precedent a bazei de cercetare, atît în universități cît și în industrie, a progresului realizat în organizarea producției de bunuri materiale, a unor multiple activități sociale și intense vieți spirituale caracteristice civilizației contemporane.

Creșterea activității în toate ramurile economiei și extinderea învățămîntului superior au constituit mediul prielnic al intensificării activității de cercetare, care a avut o contribuție de seamă la elaborarea teoriilor moderne în știință, la realizarea unor procedee tehnologice de înaltă eficiență în activitatea de producție, precum și la elaborarea concepțiilor moderne în organizarea și conducerea economiei.

Bazele de lucru ale cercetării s-au extins în învățămîntul superior, au luat ființă numeroase institute academice, s-au organizat institute și societăți de cercetare pe baze comerciale și îndeosebi cercetarea a pătruns în unitățile productive ale industriei.

Subliniind importanța științei și a cercetării în societatea modernă, rolul pe care îl are revoluția în știința și tehnica din epoca noastră, în dinamica dezvoltării forțelor materiale de producție, în cunoașterea, interpretarea și stăpînirea naturii terestre și cosmice, în desfășurarea activității spirituale, umanistice, pe măsura civilizației contemporane, Secretarul General al Partidului Comunist Român, Președintele Consiliului de Stat — NICOLAE CEAUSESCU, arăta rolul pe care-l joacă acestea în asigurarea unor temelii solide, la dezvoltarea multilaterală a României socialiste:

„În opera pe care o întreprinde poporul român — de transformare pe baze noi, socialiste, a întregii societăți, de făurire a unei economii și culturi moderne și prospere — știința ocupă un loc de însemnătate esențială. Statul nostru face eforturi deosebite pentru a asigura o largă bază materială muncii de cercetare științifică, pentru a crea condițiile materiale necesare desfășurării cu succes a creației științifice, pentru formarea și pregătirea unui număr tot mai mare de cercetători și oameni de știință — convins că aceasta reprezintă o condiție sine qua non a însuși progresului României" [1].

În R. S. România numai în decurs de 5 ani, din 1966 pînă în 1970, cheltuielile de cercetare au crescut de 5,7 ori, iar în industria chimică de 6,5 ori.

Din totalul cheltuielilor ce se vor efectua pentru cercetarea științifică în anul 1970, inustriei chimice i s-a repartizat 11,6%.

Personalul din rețeaua de cercetare științifică în R. S. România, la 31 decembrie 1968 era repartizat după cum urmează: în științele chimice și industria chimică 15% din totalul personalului (5 217) și 12,6% din cercetătorii cu studii superioare (1 630), aceste procente fiind pentru toate celelalte ramuri ale industriei de 17,4% și 26,3%, în agricultură 18,5% și 12,8%, în medicină și biologie 14,6% și 15,9%, în matematică și fizică de 8,3% și 8,7%, în științele sociale și umanistice de 6% și 11,1%.

Repartizarea personalului de cercetare în stiintele chimice era de 26,8% cercetători, 55,3% personal auxiliar în cercetare și 17,9% personal tehnic și administrativ.

Ținîndu-se seama de cerințele planului de dezvoltare a economiei și culturii naționale, elaborat pe baza Directivelor Congresului al X-lea al P.C.R., în perioada 1971—1980, activității de cercetare științifică îi revin următoarele sarcini: reducerea cheltuielilor materiale de producție; creșterea productivității muncii sociale; îmbunătățirea calității și diversificarea producției; reducerea importului de documentații, licențe și know-how și sporirea aportului concepției proprii la realizarea sarcinilor de investiții și producție; ridicarea pe o treaptă superioară a caracterului intensiv al producției agricole; elaborarea de noi procedee tehnologice de înaltă eficiență economică și a unor produse noi superioare; intensificarea cercetării științifice în domeniile moderne ale științei și tehnologiei; o mai strînsă legătură între cercetarea fundamentală și cea aplicativă.

Fondurile totale ce se vor aloca în perioada 1971—1975 pentru dezvoltarea bazei materiale și finanțarea științei și deservirii științifice vor însuma 15,6 miliarde lei — de peste 2 ori mai mult decît în perioada cincinalului 1966—1970.

Personalul de cercetare va spori în perioada 1971—1975 cu 10%, un accent deosebit punîndu-se pe creșterea numărului de cercetători care în 1975 va fi cu 27% mai mare decît în 1970.

În anii 1971—1975 se vor realiza pe baza cercetărilor încheiate anterior și a activității de concepție proprie, produse noi în valoare de circa 67 miliarde lei și obiective de investiții de 57 miliarde lei.

Eficiența cercetării se reflectă în faptul că organismele guvernamentale și organizațiile industriale au acordat fonduri din ce în ce mai mari pentru desfășurarea lucrărilor de cercetare și dezvoltare.

Cheltuielile de cercetare și dezvoltare în Statele Unite ale Americii au evoluat de la 150 mil. dolari în anul 1921 la 570 mil. dolari în 1940, la 5 210 mil. dolari în 1953 și 23 800 mil. dolari în 1967 [2]. În mai puțin de o jumătate de secol fondurile destinate realizării lucrărilor de cercetare și dezvoltare au crescut de circa 160 de ori, iar în 10 ani, din 1958 și 1967 această creștere a fost de 2,4 ori.

Cheltuielile pentru cercetări științifice au crescut în U.R.S.S. în perioada dintre anii 1950—1960 de 7,25 de ori, iar în valoare absolută aceasta se ridică la 1/6 din totalul investițiilor din economia sovietică; în 1960 aceste cheltuieli au fost de 3,9 miliarde ruble pentru ca în 1969 să crească la 10,8 miliarde ruble. Numărul oamenilor de știință din U.R.S.S. se ridică la 770 mii, iar al personalului care lucrează în sfera științei la 2,850 mil. persoane, ceea ce reprezintă aproape 1% din populație și 3% din numărul celor ocupați în economie. Pentru cincinalul viitor se prevede o creștere însemnată de fonduri destinate științei [20].

Criteriul după care se apreciază nivelul general al cercetării îl reprezintă ponderea cheltuielilor pentru cercetare și dezvoltare din venitul național (VN) sau din produsul național brut (PNB). Aceste cheltuieli reprezentau în anul 1966, în U.R.S.S un nivel de 3,1%, S.U.A. de 3%, Cehoslovacia de 3,3%, Franța de 1,98%, Anglia de 1,95%, R. F. a Germaniei de 1,9% [4]. Volumul fondurilor destinat cercetării are tendința de creștere. În Raportul pentru cel de-al șaselea plan cincinal pentru bugetul de cercetare din Franța se prelimină că cheltuielile de cercetare vor reprezenta 3% din produsul intern brut (PIB) în 1975 și 3,5% în 1980. Tendința de creștere a fondurilor destinate cercetării se manifestă atît prin subvențiile de stat, cît și prin cheltuielile destinate pentru cercetare în unitățile din toate ramurile economiei, în industrie și agricultură îndeosebi.

O parte importantă din cheltuielile de cercetare și dezvoltare destinate industriei sînt repartizate sectorului chimic. Aceasta reprezenta în S.U.A. (1966) 12,6%, în Anglia (1967/1968) 13,7%, în Franța (1967) 16%, în R. F. a Germaniei (1964) 17,9%, în Japonia (1967/1968) 25%, în Italia (1967) 30%, în Austria (1966) 38,1%. Numai industria de avioane și rachete, industria electronică si electrotehnică au concentrat sume mai ridicate ca în chimie [5].

Fondurile uriaşe destinate pentru cercetarea în ştiinţă şi în tehnică au ridicat problema eficienţei cheltuirii acestora.

În principalele ţări ale lumii, oamenii de ştiinţă, ingineri şi economişti s-au preocupat în elaborarea unor metode matematice şi metode de calcul ale eficienţei fondurilor destinate pentru cercetarea ştiinţifică, fără ca vreuna să poată cuprinde complexitatea unor asemenea activităţi în care, pe lîngă elementele certe, intervine incertitudinea explorării unor căi nedescoperite şi desigur, a elementelor subiective determinate de nivelul de cunoştinţe, capacitatea de investigaţie ştiinţifică şi tehnică a cercetătorilor.

De regulă, se propune o formulă de calcul, în intenţia de a se obţine un indicator sintetic. În România s-a iniţiat în cursul anului 1970 o altă metodă de calcul. Organismele statale, au iniţiat o metodologie unitară de determinare a eficienţei economice a cercetării ştiinţifice.

S-a considerat necesar ca eficienţa economică a cercetării să fie calculată în principalele faze ale realizării ciclului cercetare-producţie şi anume:

a) eficienţa economică *estimată* care se calculează la introducerea în plan a temei de cercetare;

b) eficienţa economică *potenţială* care se calculează la finalizarea cercetării, respectiv la omologarea procedeului elaborat;

c) eficienţa economică *efectivă* care va rezulta din studiul tehnico-economic al instalaţiei industriale.

Pentru eficienţa economică estimată, la introducerea în sistemul planificării a cercetării, s-au stabilit următorii indicatori:

1. Coeficientul eficienţei economice a cercetării ştiinţifice care se exprimă în lei efecte/leu cheltuit.
2. Timpul de recuperare a cheltuielilor.
3. Efectele nete exprimate prin diferenţa dintre acumulările ce se vor realiza şi suma cheltuielilor pentru cercetare în toate fazele acesteia pînă la aplicarea industrială.

In faza a doua, la finalizarea cercetării se calculează:

1. Coeficientul mediu al eficienţei economice, exprimată prin raportul dintre suma acumulărilor şi cheltuielile de cercetare şi aplicare a acesteia.
2. Timpul mediu de recuperare a cheltuielilor, exprimat în ani.
3. Efectele economice, în valori însumabile: acumulări suplimentare, valoarea exportului, sporul producţiei marfă.
4. Efectele economice exprimabile în unităţi fizice.

In a treia fază, cea finală, care marchează trecerea la producţia industrială se are drept criteriu folosirea categoriei economice a acumulării băneşti exprimată prin sporul de beneficiu care însumează:

1. Sporul de beneficii pe seama creşterii volumului de producţie.
2. Sporul de beneficiu realizat pe seama creşterii valorii de întrebuinţare.
3. Sporul de beneficiu pe seama reducerii preţului de cost.

În rezumat, în cele trei faze principale ale cercetării tehnologice, introducerea în planul de cercetare, finalizarea cercetării, elaborarea proiectelor de aplicare industrială, se prevăd cîte trei sau patru indicatori, care trebuie să confirme la fiecare etapă, utilizarea şi eficacitatea lucrărilor propuse şi a fondurilor necesare pentru acestea.

Un element deosebit de important în creşterea eficienţei economice în cercetarea ştiinţifică, în scurtarea perioadei de cercetare şi trecerea rapidă în producţia industrială, îl constituie introducerea planificării în cercetarea ştiinţifică, fundamentală şi aplicativă. Stabilirea temelor de cercetare şi programarea în timp a execuţiei lucrărilor permite repartizarea justă a fondurilor necesare şi dotarea tehnică corespunzătoare. Sînt păreri că planificarea în cercetare ar veni în contradicţie cu autonomia ştiinţei. Este totuşi mai greu de conceput ca atunci cînd din venitul sau producţia naţională se vor cheltui 1 la 3%, ceea ce reprezintă sume uriaşe, să se lase cercetarea pe seama stihiei. Cercetarea pură, care de regulă se desfăşoară în universităţi, nu este cu nimic îngrădită prin aceasta, se poate desfăşura liber, la iniţiativa celor care iniţiază asemenea cercetări. Din momentul în care cercetarea necesită o dotare tehnică şi experimentală ridicată este normal să intre sub controlul introducerii execuţiei prin plan a lucrărilor. De altfel, în acest mod cercetătorii îşi pot asigura fondurile necesare, personalul de cercetare şi dotarea tehnică, uneori foarte costisitoare.

În planul de stat pe 1970 al României sînt cuprinse 5 200 teme de cercetare, din care sînt nominalizate numai 367, pentru care se acordă şi o repartizare prioritară a fondurilor tehnice şi financiare. Planificarea stimulează cercetarea, face să crească răspunderea faţă de societate, asigură mijloacele tehnice şi materiale pentru desfăşurarea rapidă a cercetării, inclusiv realizarea industrială. Dacă ţinem seama, de exemplu, că în chimie, în zilele noastre cercetarea cu caracter tehnologic nu se poate realiza fără o solidă bază teoretică, că găsirea soluţiilor tehnologice stimulează investigaţiile teoretice, uneori constituie izvorul unor noi teorii, că dispar graniţele dintre cercetările tehnologice şi teoretice, atunci trebuie să se accepte o programare prin plan a lucrărilor. Planificarea specifică cercetării ştiinţifice are un alt specific decît cel din domeniul producţiei, statul român în cazul acesta urmăreşte direct numai cercetările de mare importanţă economică. În 1970 aceasta reprezintă doar 7% din temele de cercetare programate, restul de 93% fiind introduse în plan pe baza discuţiilor directe dintre organizaţiile de cercetare şi unităţile economice şi sociale.

Sistemul de planificare în cercetarea ştiinţifică este aplicat în toate ţările socialiste. Într-un articol publicat de revista sovietică a *Societăţii D. I. Mendeleev* se arată: „Se pune întrebarea dacă se poate vorbi în general despre o planificare a cercetărilor ştiinţifice, a căror natură este probabilă. Răspunsul va fi categoric: se poate şi trebuie. O altă chestiune care se pune este aceea cum se face această planificare, cît este de „strictă" şi care sînt problemele de soluţionat" [6]. Se arată apoi necesitatea planificării cheltuielilor pentru cercetări din fondurile puse la dispoziţie de stat; necesitatea unei planificări elastice în cercetare ţinînd seama de probabilitatea în activitatea de investigaţie ştiinţifică; baza planificării cercetărilor aplicative trebuie să fie elaborarea graficelor reţea, care permit urmărirea sistematică şi în timp a realizării lucrărilor. Pentru a stabili durata în ani a ciclului *cercetare-producţie* se stabileşte pentru cercetările teoretice o ecuaţie liniară.

Pentru cercetarea în pertrol, Noel H. Hirsch şi Emerson R. Fishen de la „Gulf Research Development Company" arată că „s-a adoptat un procedeu de stabilire a planului care este considerat ca fundamentat şi care rezistă cu succes la orice analiză făcută cu ocazia aplicării în practică" pe care l-au numit „principiul utilizării echivalentului" (Alternative Service Concept) şi care urmăreşte ca recuperarea costurilor de cercetare să fie echivalentă cu valoarea produselor realizate şi pe această bază se stabilesc temele de cercetare pentru fiecare laborator al societăţii.

O altă metodă de stabilire a eficienţei economice a cercetării ştiinţifice folosită în Statele Unite, expusă de Arthur H. Bobin şi Anthony Atkinson în „Chemical Engineering" [8], urmăreşte evaluarea proiectelor de cercetare după un model matematic care ia drept criteriu raportul dintre beneficiul precalculat şi costurile apreciate ale cercetării. Alţi autori aplică o metodă de evaluare a cercetărilor, tratînd-o ca o investiţie de capital. Eficienţa investitiei este determinată de raportul dintre beneficiile realizate şi investiţia de capital.

În calculul eficienţei economice a cercetării trebuie să se ţină seama de natura acesteia. Din activitatea de cercetare, în ultimele decenii s-au desprins unele subdiviziuni care încearcă să definească şi să sistematizeze acest domeniu vast, indispensabil progresului ştiinţei şi producţiei de bunuri materiale. Se disting următoarele categorii:

1. *Cercetarea fundamentală teoretică sau de bază* urmăreşte descoperirea teoriilor şi legilor care guvernează fenomenele naturii sau sociale; aceasta se realizează cu prioritate în cercetarea academică şi din învăţămîntul superior.

2. *Cercetarea fundamentală aplicativă sau de investigare* urmăreşte elaborarea unor tehnici sau baze teoretice care pot duce la elaborarea unor tehnologii noi, se realizează în toate institutele şi laboratoarele de cercetări, are un scop practic, pentru care calculul eficienţei economice trebuie să fie realizat cît mai corespunzător.

3. *Cercetarea tehnologică de dezvoltare sau industrială* care cuprinde cercetarea tehnologică de laborator şi cercetarea tehnologică de dezvoltare, deci piloţii cu ingineria chimică de bază cît şi laboratoarele pentru determinarea domeniilor de utilizare a noilor produse şi care se realizează cu prioritate în institutele şi laboratoarele de cercetări departamentale şi din uzine, nu fără ca învăţămîntul superior să aducă şi în acest domeniu o contribuţie de seamă, urmăreşte dezvoltarea şi perfecţionarea producţiei, creşterea eficienţei economice.

Aceste subdiviziuni nu trebuie să fie luate strict separate fiindcă între cercetarea fundamentală teoretică şi aplicativă, între acestea şi cercetarea de dezvoltare, există legături indisolubile. În epoca modernă, cînd ştiinţa a devenit o forţă nemijlocită a activităţii de producţie, între cercetarea teoretică şi experimentală, între cercetarea pură şi aplicată, nu mai există graniţe.

De altfel, aceasta se reflectă şi în practica activităţii de cercetare şi de producţie. Industria sau agricultura, transporturile sau comerţul, planificarea sau finanţele, fac apel la cercetarea academică şi universitară pentru a putea elabora metodele practice din activitatea ramurilor economiei. De altfel, ştiinţa modernă a conducerii şi organizării economiei s-a dezvoltat pe bazele teoretice ale economiei politice, matematicii şi ciberneticii.

Pierre Auger în lucrarea sa *Tendances actuelles de la recherche scientifique*, publicată în 1961 de UNESCO, arată că: Problemele care şi le pun oamenii şi la care cercetarea este capabilă de a da răspunsuri, sînt de fapt în esenţă de două ordine distincte: unele sînt practice şi corespund dorinţei de a face mai bine, mai repede, în bune condiţiuni, muncile în care sînt angajaţi; altele sînt intelectuale, căci răspund dorinţei de a cunoaşte şi de a înţelege lumea care îi înconjoară [9]. Cercetarea din domeniul cunoaşterii şi descoperirii legilor care guvernează fenomenele naturii, societăţii şi gîndirii este indispensabilă ştiinţei, civilizaţiei. Această cercetare Auger o numeşte *cercetarea fundamentală liberă* sau *cercetare pură*, care în general are un caracter individual, specifică unor oameni de ştiinţă cu o vastă pregătire teoretică.

Cercetarea fundamentală orientată sau aplicativă se axează pe ştiinţele naturii şi sociale, cunoaşterea şi descoperirea legilor avînd scopuri cu aplicaţii utilitare. Ar fi greu de găsit hotarele care să distingă cele două domenii, după cum nu mai e posibil să se realizeze aceasta în domeniul cercetării fundamentale şi aplicate. La nivelul epistomologic din epoca noastră, legătura dintre teorie şi practică este de nedespărţit. Nici un progres de seamă nu se mai poate realiza în ştiinţă sau în producţie fără a avea o bază largă teoretică şi o solidă bază tehnică, experimentală. Nici o teorie modernă nu poate să rămînă valabilă, un timp mai mult sau mai puţin îndelungat fără o confirmare experimentală. Teoria cuantică şi teoria relativităţii sînt exemple ale indisolubilităţii ştiinţelor teoretice şi experimentale, ale ştiinţei pure şi aplicate.

În lucrarea publicată de UNESCO, *Le developpement par la Science, Essai sur l'apparition et l'organization de la politique scientifique des Etats*, de un colectiv de oameni de ştiinţă sub îndrumarea lui Jacques Spaey, după ce se subliniază unitatea dintre ştiinţă şi tehnologie, dintre ştiinţa teoretică şi cea experimentală care, în final, reprezintă unitatea dintre ştiinţă, tehnică şi producţie, arată că principiul fundamental al politicii ştiinţifice este *eficacitatea* şi *responsabilitatea*, necesitatea unui control raţional al evoluţiei în ştiinţă. După ce se arată că progresele ştiinţifice şi tehnologice au fost multă vreme *rezultatul deciziilor extrem de parţiale, mai mult sau mai puţin anarhice*, autorii conchid:" Epoca noastră elaborează metode de organizare şi de previziune care trebuie să ne permită de a lua decizii mai coordonate, mai conştiente de consecinţele lor în perioade medii şi de lungă durată, din ce în ce mai eficace şi în acelaşi timp din ce în ce mai lucide" [10].

Se consideră de asemenea că: rolul pe care cercetarea fundamentală este chemată să-l joace nu încetează să crească pe măsură ce ştiinţa şi tehnica pătrunde în dimensiunile fenomenelor inaccesibile simţurilor sau aparatelor simple. Înalta ţinută spirituală care o caracterizează îi permite să deschidă fără încetare căi noi pe care cercetătorii programelor de aplicare nu le-ar fi sesizat sau, sesizîndu-le, nu ar fi fost exploatate dacă ele nu aveau legături aparente cu obiectivele lor imediate. De aici, şi nu numai pentru aceasta, sînt necesare legături strînse între cercetarea fundamentală şi aplicativă.

Revoluţia în ştiinţă şi tehnică din epoca noastră care a avut drept efect lărgirea în proporţii necunoscute încă a domeniilor de explorare în micro şi macro dimensiunile universului — ceea ce antrenează şi un volum foarte mare de cheltuieli, un personal numeros de cercetare, — precum şi implicaţiile faptului că ştiinţa a devenit o forţă nemijlocită de producţie, — fiindcă nu există în zilele noastre o dezvoltare economică fără o bază ştiinţifică, — determină coordonatele cercetării fundamentale, liberă sau orientată, care trebuie să se realizeze pe baza coordonării eforturilor umane şi materiale, a dirijării acestora către scopurile puse de dezvoltarea societăţii pe culmile unei civilizaţii pe măsura omului contemporan.

Atît timp cît cercetarea, aşa cum s-a realizat îndeosebi în secolele XVIII, XIX, pînă la mijlocul secolului XX, nu făcea apel de cît la serviciile atît de valoroase ale universitarilor, care în condiţiunile, uneori tragice, a unor laboratoare improvizate — celebrul hangar al soţilor Curie va rămîne în istoria ştiinţei un exemplu de devotament şi sacrificiu pentru cauza ştiinţei şi a omenirii, — desfăşurarea lucrărilor nu era subordonată unor legi ale eficienţei economice. Dar, din momentul în care necesităţile ştiinţei şi ale producţiei au devenit mari, iar fondurile destinate pentru cercetare ating valori nesperate în urmă cu numai cîteva decenii, este normal ca statul sau unităţile de producţie, să cunoască soarta acestor cheltuieli uriaşe.

Repartizarea fondurilor după natura cercetării s-a realizat în mod practic după cum urmează:

STRUCTURA CHELTUIELILOR PENTRU LUCRĂRILE DE CERCETĂRI ŞTIINŢIFICE [11]

	Cercetări fundamentale	Cercetări aplicative	Cercetări pentru dezvoltare
S.U.A.	12,4	22,1	65,6
Anglia	12,5	26,1	61,4
Franţa	17,3	33,9	48,8
Italia	18,6	39,9	41,5

STRUCTURA CHELTUIELILOR PENTRU LUCRĂRILE DE CERCETARE ŞI DEZVOLTARE ÎN 1967, ÎN % [12]

R. S. Cehoslovacă	15,9	44,6	39,5
R. P. Bulgaria	17,7	44,9	37,4
R. P. Ungară	22,1	43,0	34,9
R. S. România	29,2	39,1	31,7

În institutele industriei chimice din U.R.S.S. pentru *cercetările teoretice*, care au drept scop descoperirea unor principii noi, a unor metode de sinteză sau ale unor produse în domenii noi se repartizează 5—10% din fonduri: *pentru cercetările de investigaţie* care urmăresc aplicarea în practică a principiilor teoretice 20—30%; *cercetările* aplicative care urmăresc elaborarea proceselor tehnologice la scară industrială se repartizează 60—65% din totalul cheltuielilor de cercetare [13]. Aceste cheltuieli sînt mai mari şi datorită costului cercetării tehnologice de dezvoltare. Tendinţa în toate ţările este de a creşte fizic cheltuielile destinate cercetării, însă valoric cele mai mari sînt destinate cercetării aplicative şi de dezvoltare. Această situaţie poate fi redată de destinaţia fondurilor federale ale S.U.A. pentru cercetare şi dezvoltare:

REPARTIZAREA CHELTUIELILOR DE CERCETARE A ORGANIZAŢIEI FEDERALLY FUNTED RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTERS [14]

	— mil. dolari —		
	1966	1967	Creştere %
Cercetare fundamentală	31	31	—
Cercetare aplicativă	54	59	9
Cercetare de dezvoltare	271	304	12

În 1967 pentru cercetarea fundamentală se repartizează de această organizaţie 8% din fondurile de cercetare, 15% pentru cea aplicativă şi 77% pentru dezvoltare. Firmele particulare americane cheltuiesc, în aceiaşi ani, 4% pentru cercetări fundamentale, 18% pentru cercetările aplicative şi 78% pentru dezvoltare.

Într-un articol publicat în 1969 de revista *Atomes* — care recent s-a transformat în *La Recherche* (nr. 1, mai 1970) — se consideră că după cel de-al doilea război mondial am asistat la sfîrşitul cercetării pure şi că: „Între criteriile de rentabilitate invocate de stat şi exigenţa de autonomie a ştiinţei s-a instaurat astfel o relaţie nouă, care cere o redefinire a cercetărilor a căror finalitate imediată nu este aplicarea în practică [15].

Ştiinţa pură nu poate să dispară, precum nu dispar investigaţiile pentru explorarea numeroaselor domenii din natura terestră sau cosmică şi mai degrabă asistăm la fenomenul pe care *Atomes* îl enunţă astfel: „*Toată cercetarea contemporană este*

alcătuită dintr-un du-te — vino între concepție și aplicație, între teorie și practică".

Și dacă ținem seama că statul francez a sporit cheltuielile de cercetare subvenționate din bugetul său între 1959 și 1969 de la 2 163 mil. franci la 10 404,6 mil. franci, adică de 5 ori față de totalul acestor cheltuieli care au crescut de la 3 133 mil. franci la 15 154 mil. franci, este normal ca revista franceză să conchidă că „cercetarea liberă nu se poate sustrage, ca și cercetarea orientată, criteriilor de utilitate socială în funcție de care statul își fixează scopurile". Cercetarea fundamentală care se realizează la catedrele din învățămîntul superior sau cercetarea fundamentală orientată care se finanțează din fondurile statului sau a organizațiilor economice trebuie să răspundă unei funcții sociale, precum știința a devenit azi nu numai un instrument al cunoașterii, ci o forță nemijlocită a producției bunurilor materiale.

În Raportul asupra principalelor opțiuni orientative în pregătirea celui de-al VI-lea plan al Franței pe perioada 1971—1975 [16] se prevede *o răsturnare de echilibru între cercetarea fundamentală și cercetarea aplicativă și de dezvoltare*, în vederea dezvoltării unui aparat competitiv, acordîndu-se prioritate industriei chimice, metalurgice, construcțiilor de mașini și electronice, care condiționează dezvoltarea tuturor ramurilor industriei și ale economiei în general. A doua opțiune în cercetare se va face în favoarea științelor naturii și umanistice, a interacțiunii omului cu mediul ambiant. Raportul subliniază faptul că se va acorda atenție pentru a se obține o mai mare eficiență în repartizarea mijloacelor consacrate cercetării.

Orientarea cercetării în România se face după criteriul enunțat de Președintele Consiliului de Stat, Nicolae Ceaușescu: *„Știința să slujească în tot mai mare măsură societatea noastră, să contribuie la bunăstarea întregului nostru popor"* [17].

Pentru a orienta cercetarea fundamentală și aplicativă în mod rațional atît din domeniul științelor naturii și tehnice, cît și din domeniul științelor sociale și umanistice, în R. S. România, din anul 1970, s-a trecut la sistemul contractelor. Institutele academice și din învățămîntul superior vor dispune din bugetul lor de fonduri pînă la 10% pentru a acoperi cheltuielile unor cercetări fundamentale de natura celor care asigură progresul de lungă perspectivă. Cercetările fundamentale din științele naturii, tehnice, sociale, umanistice au găsit deja numeroase destinații, ceea ce a permis încheierea unor contracte care prevăd obligații reciproce. În aceste condițiuni cercetările științifice sînt orientate către soluționarea marilor țeluri stabilite în dezvoltarea economică și socială a țării, în cunoașterea și descoperirea legilor care guvernează natura și societatea, a căilor care asigură un nivel înalt de civilizație materială și spirituală.

În acest mod se manifestă în zilele noastre legăturile dintre cercetarea pură și aplicată, dintre cercetarea teoretică și practică. O asemenea legătură a existat în activitatea din ultimele două secole, mai mult poate decît în orice alte discipline, între știința chimiei și industria chimică.

Cercetările structurale în chimie, legăturile și distribuția în spațiu a atomilor în molecule, formarea structurilor macromoleculare din chimia polimerilor și biologia moleculară, cinetica chimică, raportul dintre energia de legătură și rezistența de degradare, configurația sterică, sînt elementele teoretice care joacă un rol important în previziunile pentru realizarea practică a unor materiale cu calități specifice.

Un exemplu deosebit de important al interdependenței strînse între cercetarea bazelor teoretice, cercetarea tehnologică și dezvoltarea unei producții de o deosebită importanță economică îl constituie polietilena, care se produce pe scară largă industrială după două procedee fundamental distincte, rezultînd un material cu configurații moleculare deosebite, avînd proprietățile astfel dirijate încît fiecare tip corespunde unor domenii de utilizare bine definite.

Ca substanță chimică, polietilena a fost cunoscută încă din 1888 cînd Peckmann o obține pentru prima dată, fără a o putea însă caracteriza. Bemberger și Techiner, în jurul anului 1900, au reușit să prepare o cantitate mai mare, în stare suficient de pură, pentru a o putea caracteriza, și pe care au denumit-o „Polietilenă".

Cercetarea științifică în obținerea polietilenei, care a pornit la sfîrșitul secolului XIX prin lucrări de laborator, a luat o extindere deosebită după 1930, din momentul în care se întrevedea utilizarea folosirii în ramuri industriale de mare importanță. Dar aceasta nu a stimulat numai cercetările aplicative, ci a impulsionat și cercetarea fundamentală, în măsură să elucideze problemele teoretice structurale, pe baza cărora urmau să se găsească soluțiile tehnice pentru instalațiile industriale.

Astfel, printr-un sistem complex de cercetări fundamentale și aplicative, care s-au interpătruns în timp și în spațiu, industria dispune azi de polietilene croite pe măsura cerințelor aplicării, și anume:

— polietilena de joasă densitate obținută prin procedeul de polimerizare la presiune înaltă, utilizată, în special, în domeniul foliilor și al izolațiilor electrice;

— polietilena de densitate mare, obținută prin cataliză heterogenă, utilizată, în special, pentru confecția de recipienți suflați și produse injectate, cu rezistențe mecanice mari.

La acestea se va adăuga în curînd prin intrarea în funcțiune a instalației de la Combinatul Petrochimic — Pitești, polietilena obținută după procedeul elaborat sub îndrumarea prof. C. D. Nenițescu, căreia i se întrevăd largi aplicații în domeniile de graniță ale poliolefinelor ca, de exemplu, conducte de irigație, material de confecție pentru utilaj chimic, repere pentru industria textilă, lagăre ș.a.

Nu putem încheia acest exemplu de interpătrunderea cercetării fundamentale și aplicative fără a aminti de lucrările prof. C. Natta și colaboratorii săi, efectuate în cadrul Politehnicei din Milano care, pornind de la catalizatori de tip Ziegler, folosind triclorura de titan cristalină, în loc de tetraclorură de titan, a pus bazele catalizei steriospecifice.

În 1954 prof. G. Natta reușește pentru prima dată să obțină un polimer al propilenei cu punct de topire ridicat, peste 120°C. Aceste lucrări au stat la baza dezvoltării producției de polipropilenă izotactică și în ultimul timp al unor tehnologii de polimerizare izotactică a olefinelor, dintre care este de citat polibutena, recent apărută pe piața mondială.

Procedeul de fabricare a polipropilenei a cunoscut una dintre cele mai rapide industrializări din chimie.

Importanța cercetărilor științifice în domeniul poliolefinelor se reflectă în creșterea rapidă a producției industriale în ultimul deceniu (1960—1970).

Poliolefinele au depășit în anul 1970 producția de polivinilice, reprezentînd 26% din producția totală de materiale plastice, față de 25% PVC. Pentru. anii următori această distanțare se va accentua, producția mondială pe următorii zece ani fiind estimată astfel [18]:

	1970	1975	1980
		în mil. t	
Poliolefine	7,60	14,70	23,00
PVC	5,90	10,25	15,10
Polistiren	2,25	3,55	4,90

Ținînd seama că aceste trei grupe de polimeri vor reprezenta în 1980 80% din producția de materiale plastice, poliolefinele vor avea o pondere care va depăși jumătate din acestea.

Dezvoltarea producției de poliolefine este un exemplu de legături indisolubile între cercetarea fundamentală și tehnologică, între teorie, experimentare și practica industrială.

Din experiența acumulată în ultimele două decenii 1950—1970 — în România, în dezvoltarea științei chimiei și a industriei chimice, se desprinde următorul ciclu de la cercetarea tehnologică pînă la marea producție industrială:

1. Stabilirea temei și efectuarea cercetării tehnologice în laborator; modelarea proceselor tehnologice pe bază de inginerie chimică și experimentare la nivel de stații pilot sau instalații semi-industriale.

2. Omologarea procedeului tehnologic; elaborarea proiectelor pentru instalația industrială, cuprinzînd modelarea matematică prin calculele de inginerie chimică de bază pentru dimensionarea utilajului, a instalației și optimizarea tehnologiei la o capacitate industrială.

3. Executarea lucrărilor de investiții și punerea în funcțiune a instalațiilor.

4. Atingerea parametrilor proiectați.

5. Extinderea producției și perfecționarea continuă a procesului tehnologic, ridicarea eficienței economice reflectată în scăderea prețului de cost al produselor.

Ciclul: cercetare-proiectare-execuție-exploatare-perfecționare, trebuie stabilit pe baza unor modele matematice de calcul a eficienței economice, de asigurarea desfacerii, a aprovizionării cu materii prime, asigurarea personalului de specialitate în toate fazele ciclului, ținînd seama că un rol important îl are durata fiecărei faze din ciclu cît și trecerea de la o fază la alta.

După datele publicate de revista Science et Vie [19] timpul care a trecut între înregistrarea invenţiei — în acest caz nu s-a luat în considerare întreg timpul folosit pentru cercetare şi cel al aplicaţiei industriale a fost de 96 ani pentru polistiren, de 55 ani pentru esteri vinilici, de 10 ani pentru nailon, de o ani pentru polietilenă, de 5 ani pentru polipropilenă şi policarbonaţi şi de 2 ani pentru polietilenă de mare densitate. Se constată că timpul necesar dintre înregistrarea invenţiei şi realizarea instalaţiilor industriale în chimie a scăzut în ultimele decenii ale secolului (1950—1970). Aceasta se datoreşte faptului că s-au destinat fonduri importante pentru investiţii şi cheltuieli de cercetare experimentală, ce necesită în chimie mijloace tehnice, financiare şi personal cu mult mai mari decît în cercetarea fundamentală.Aceasta spre deosebire de fizica energiilor înalte unde cercetarea fundamentală se poate realiza cu mijloace tehnice şi financiare de foarte mari dimensiuni.

Problema scurtării în timp a ciclului cercetare-producţie în ansamblu şi pe fiecare fază în parte, este unul din elementele esenţiale ale eficienţei economice în activitatea de cercetare.

Eficienţa cercetării în industria chimică românească poate fi ilustrată în cîteva exemple. În industria chimico-farmaceutică, la un leu cheltuieli de cercetare se obţin 80 lei producţie marfă. Dacă în anul 1955 la un cercetător din industria de medicamente revenea o producţie de 716 mii lei, în 1968 aceasta reprezenta 4 500 mii lei, de peste şase ori mai mare. Prin introducerea în fabricaţie a 50 de tehnologii noi elaborate în organizaţiile de cercetare a Ministerului Industriei Chimice în anul 1970 se va realiza o producţie de 650 mil. lei. În perioada cincinalului 1971—1975 se vor realiza instalaţii industriale pe procedee tehnologice obţinute în cercetarea proprie cu o valoare de aproape zece miliarde lei. În România industria chimică a cunoscut o puternică dinamică de dezvoltare, aceasta reprezentînd în perioada 1951—1969 (19 ani) un ritm mediu anual de creştere de 21,9% faţă de ritmul obţinut pe ansamblul industriei, de 13,0%. La aceste realizări o contribuţie de seamă a avut-o Institutul de cercetări chimice, ICECHIM, din Bucureşti, care are cea mai puternică bază tehnică şi materială de cercetare din ţara noastră, celelalte institute şi laboratoare departamentale, precum şi lucrările de înaltă valoare ştiinţifică, fundamentale şi aplicative, care s-au realizat în institutele Academiei R.S. România şi la catedrele de specialitate din învăţămîntul superior.

Fazele cercetării în chimia industrială

Din îndelungata experienţă din chimia teoretică şi experimentală, s-a desprins în ultimele decenii necesitatea desfăşurării raţionalizate a cercetării, care îşi pune drept ţintă realizarea marilor instalaţii tehnologice, pentru care sînt necesare fonduri foarte mari.

Din experienţa proprie a construcţiei industriei chimice din R. S. România se desprind următoarele etape:

1. *Tema pentru cercetarea unui procedeu tehnologic* este determinată, în primul rînd, de necesitatea produselor respective, aşa cum rezultă din balanţele materiale elaborate în planificarea de perspectivă.

2. Institutul de cercetare întreprinde o vastă *documentare* pentru a cunoaşte tot ceea ce există în lume în domeniul respectiv. Informarea ştiinţifică trebuie să fie cît mai completă pentru a nu risipi forţele de cercetare în problemele deja descoperite.

3. *Elaborarea primelor calcule economice trebuie să ţină seama de:*

a. nivelul cheltuielilor necesare cercetării şi graficul realizării în timp a cercetării;

b. piaţa internă şi externă a desfacerii producţiei;

c. asigurarea bazei de materii prime pe o perioadă de timp corespunzătoare amortizării instalaţiilor, cel puţin;

d. posibilitatea de execuţie a utilajelor şi instalaţiilor, în condiţiile speciale de presiuni, temperaturi, coroziuni, abrazivitate, toxicitate etc.

4. *Cercetarea de laborator în aparatură de sticlă sau metalică* este condiţionată de:

a. constituirea echipelor de cercetători, pe faze tehnologice;

b. colaborarea cu serviciile de mecanică şi sticlărie în vederea realizării instalaţiilor de laborator;

c. colaborarea cu laboratoarele de chimie analitică pentru elaborarea metodelor de determinare a caracteristicilor de calitate a produselor intermediare şi finite;

d. stabilirea cu laboratoarele de chimie fizică a metodelor spectrale, de masă, infraroşii şi ultraviolete, de rezonanţă magnetică nucleară şi rezonanţă paramagnetică electronică, cromatografice etc., ce urmează a fi folosite în desfăşurarea cercetării;

e. stabilirea pe fiecare operaţie de cercetare a graficului de execuţie, inclusiv colaborările necesare;

f. efectuarea cercetării trebuie să fie continuă, făcînd apel la oamenii de ştiinţă ori de cîte ori aceasta nu înaintează.

5. *Modelarea într-un pilot metalic* a rezultatelor obţinute în aparatură de sticlă:

a. elaborarea proiectului instalaţiei pilot pe baza stabilirii fazelor succesive a reacţiilor chimice, termodinamica acestora şi balanţa termică, condiţiile de presiune şi temperatură, natura coroziunilor;

b. gradul de puritate a materiilor prime şi a produselor intermediare;

c. elaborarea schemei de conducere automată a procesului tehnologic în pilot;

d. efectuarea experimentării lor şi colectarea datelor cît mai cuprinzătoare şi cît mai exacte în toate fazele procesului tehnologic;

e. produsele finite obţinute în pilot vor fi experimentate la destinatari, stabilindu-se condiţiile de puritate, ambalare, transport, depozitare;

f. verificarea comportării produselor în utilizarea lor finală.

6. *Omologarea procesului tehnologic* de către Consiliul Ştiinţific al organizaţiei de cercetare:

a. prezentarea desfăşurată a schemei tehnologice şi principalele caracteristici fizice şi mecanice ale aparatelor;

b. metodele analitice de verificare a calităţii produselor;

c. rezultatele obţinute în domeniile de utilizare;

d. calculul economic, consumurile specifice, preţul de cost etc.;

e. caracterul de noutate şi înregistrarea brevetelor.

7. *Cercetarea în instalaţia experimentală cu caracter semiindustrial:*

a. stabilirea dimensiunii instalaţiei industriale experimentale. Raportul dintre aceasta şi instalaţia industrială trebuie să fie între 1:10 pînă la 1:30, ţinînd seama că extrapolarea în calculul tehnologic, precum şi în execuţia aparatelor, ridică de multe ori probleme de ordin dimensional, cu efecte necunoscute dacă instalaţia experimentală n-a fost corect dimensionată;

b. proiectarea instalaţiei tehnologice în condiţiile de exploatare industrială, cu automatizarea completă;

c. execuţia şi montarea aparatelor;

d. experimentarea trebuie să realizeze condiţiile exploatării industriale.

Vor lua parte la experimentare cercetătorii, proiectanţii instalaţiei tehnologice, executanţii aparatelor, reprezentanţii organizaţiei beneficiare.

8. Omologarea procedeului industrial se va face prin:

a. prezentarea tuturor elementelor de eficienţă economică a procedeului şi de calitate a produselor obţinute;

b. stabilirea consumurilor specifice şi a costurilor de fabricaţie;

c. prezentarea tuturor elementelor necesare trecerii la proiectarea instalaţiei industriale.

În perioada proiectării instalaţiei industriale este necesar să se menţină în funcţiune atît pilotul, cît şi instalaţia experimentală semi-industrială, pentru perfecţionări şi a răspunde îndeosebi la cererile proiectanţilor de verificare sau precizare a unor elemente din procedeul omologat.

Cercetătorii şi proiectanţii vor urmări fazele următoare ale execuţiei montajului, punerea în funcţiune, atingerea parametrilor proiectaţi şi o perioadă de exploatare pînă cînd personalul care a luat în primire instalaţiile, le exploatează în bune condiţiuni.

Pentru a exemplifica eficienţa acestei metode, voi prezenta lucrările care se desfăşoară în R. S. România pentru studierea posibilităţilor de organizare a producţiei de alumină din alte materii prime decît bauxitele.

Cercetările de laborator au început în anul 1968 cu elaborarea unei tehnologii de obţinere a aluminei din cenuşi de termocentrală, care constă în sinterizarea acestora cu calcar şi sodă în vederea formării aluminiului de sodiu şi a silicatului bicalcic, urmată de leşierea sinterului obţinut, soluţiile rezultate fiind apoi prelucrate după procedeele clasice cunoscute.

Pe baza rezultatelor favorabile obţinute în laborator, s-a considerat oportună continuarea cercetărilor în fază pilot pe o instalaţie cu o capacitate de 100 kg alumină/zi. Investiţia pentru realizarea pilotului a fost de 6 400 mii lei.

De la 1 iunie 1970 au început experimentările în fază pilot. Cercetările pilot urmăresc experimentarea tuturor materiilor prime nebauxitice, urmînd ca pe baza rezultatelor obținute să se elaboreze un studiu tehnico-economic cu un grad de cunoaștere mai avansat față de laborator care să stabilească care din materiile prime experimentate asigură cea mai mare eficiență economică, urmînd ca aceasta să fie experimentată apoi la nivel semi-industrial.

Întrucît tehnologia de obținere a aluminei din materii prime nebauxitice diferă față de procedeele de obținere a aluminei din bauxite, este necesară o cercetare aprofundată pînă la nivelul care să asigure certitudinea realizării unor instalații industriale.

Trecerea la realizarea directă a fazei industriale cu determinarea parametrilor tehnologici și alegerea corectă a instalațiilor și utilajelor aferente este posibilă în acest caz numai în condițiile unui raport de similitudine de 1/20—1/30. Dacă s-ar fi trecut direct de la faza pilot la instalația industrială raportul de capacitate ar fi fost de 1/3000, ceea ce nu poate fi recomandat. Această situație impune obligatoriu experimentarea fazei semi-industriale. Pe baza analizei efectuate de proiectanți și cercetători, capacitatea optimă pentru cercetări în fază semi-industrială este de 10 000 t Al_2O_3/an, pentru a obține datele necesare proiectării instalațiilor industriale de 200 000 t/an alumină.

Instalația experimentală — faza semi-industrială — ca și instalația pilot este concepută să lucreze cu un sortiment larg de materii prime pentru industria aluminiului, de la bauxite normale și bauxitele silicioase, la materii prime aluminoase nebauxitice, în diferite variante tehnologice (leșieri sub presiune — pirometalurgie etc.).

Valoarea cercetării în toate fazele reprezintă 14% din valoarea producției pe un an a instalației industriale sau o cotă medie anuală de 1,4% pe perioada de amortizare în zece ani.

Ciclu de cercetare-producție pentru marile instalații tehnologice cer o largă desfășurare de personal calificat care să asigure succesul operațiilor, ținînd seama de volumul foarte ridicat al cheltuielilor din toate fazele de realizare. Dar aceasta va avea drept efect costuri de investiții reduse, o funcționare cît mai corectă a instalației prin eliminarea intervențiilor în perioada exploatării industriale care sînt cele mai costisitoare. De aici și necesitatea de a se realiza o strînsă colaborare dintre cercetători, oameni de știință și ingineri, proiectanți, chimiști și mecanici, executanți, constructori și montatori, operatorii instalațiilor industriale din toate specialitățile tehnice și economice. În aceste condițiuni reușita este sigură, rapidă și eficace.

★

Știința în zilele noastre îndeplinește două funcții sociale, și anume: de cunoaștere și interpretare a naturii și societății de forță nemijlocită în producția bunurilor materiale. Aceste funcțiuni se reflectă și în activitatea de cercetare, fundamentală, aplicativă sau de dezvoltare, în proporții variabile după natura obiectivelor de investigat. Eficiența activității de cercetare care se reflectă, fie în lărgirea cunoașterii, fie în dezvoltarea producției, care de fapt se interpătrund, trebuie să intre nu numai în preocuparea celor care asigură mijloacele tehnice și financiare, ci în primul rînd a organizațiilor de cercetare, a tuturor cercetătorilor.

N-aș putea încheia această expunere fără să reamintesc aceste rînduri din cuvîntarea de salut a Președintelui Consiliului de Stat Nicolae Ceaușescu, la deschiderea Congresului Internațional de Chimie Industrială:

„Considerăm, stimați participanți la Congres, că reuniunea dumneavoastră, care-și începe astăzi lucrările, va oferi posibilitatea de a adînci cunoașterea reciprocă, de a intensifica schimbul de opinii și colaborarea dintre dumneavoastră, spre binele și spre progresul general al științei, în folosul întregii societăți. În epoca contemporană, cînd știința a căpătat un caracter universal, nu se mai pot concepe desfășurarea izolată a muncii de cercetare, ignorarea evoluției gîndirii științifice din alte țări, a rezultatelor ce se obțin într-un domeniu sau altul al cercetării și practicii mondiale. Colaborarea tot mai strînsă dintre savanții și cercetătorii din toate țările, schimbul frecvent de valori științifice și de opinii devine astăzi o necesitate obiectivă, impusă de însuși progresul științei: Cercetarea științifică este unul din principalele domenii de afirmare a geniului creator al unei națiuni — și fiecare popor, fiecare țară, mare sau mică, poate aduce, prin savanții și oamenii săi de știință și cultură o contribuție de preț la îmbogățirea tezaurului de gîndire și creație al omenirii" [21].

Oamenii de știință, inginerii și chimiștii, din învățămîntul superior și din industrie vor manifesta în continuare un viu interes pentru dezvoltarea colaborării în domeniul științei și industriei chimice cu reprezentanții acestora din toată lumea.

Doresc să aduc vii mulțumiri celor care mi-au pus la dispoziție numeroase date și elemente folosite în această expunere și îndeosebi, inginerilor Alexandru Huch și Gheorghe Buigoi, cadrelor de specialitate din Ministerul Industriei Chimice și Consiliului Național de Cercetare Științifică, Centrului de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere și Institutului de Documentare Tehnică.

Bibliografie

1. Nicolae Ceaușescu, Cuvîntarea de salut la Congresul Internațional de Fizică AMPERE, „Scînteia", 2 sept. 1970.
2. * * *„ Politiques et Moeyens propres à Promouvoir le Progrès Technique", 1968, p. 101.
3. * * * Chemistry and Industry, nr. 18, 6 mai 1967, p. 716.
4. * * * UNESCO, Le developpement par la Science, Paris, 1969, p. 76, 21—22.
5. * * * Notiziario, Italia, **16**, nr. 2, febr. 1970, p. 56—57. Mancino-isledovatecski coniucturii institut MVT, nr. 11, 1969.
6. * * * Jurnal Vsesoiuznogo himiceskogo obstestva im D. I. Mendeleeva, nr. 2, 1967, p. 186—195.
7. * * * Research Menagement, nr. 1, ian. 1968, p. 21—43.
8. * * * Chemical Engineering, S.U.A., **77**, nr. 4, 23 febr. 1970, p. 95 -100.
9. Pierre Auger, Tendences actuelles de la recherche scientifique UNESCO, Paris, 1961, p. 16.
10. * * * Op. cit., p. 50.
11. * * * Nauciro-isledovatelski coniucturnii institut MUT, nr. 11, 1969.,
12. * * * Statistica activității de cercetare și dezvoltare experimentală, 1967 UNESCO, Minesofol 5.
13. * * * Jurnal Vsesoiuznogo himiceskogo obstestva im D. I. Mendeleeva, nr. 2, 1967, p. 186—195.
14. * * * La Construction Electrique, Franța, nr. 285, april. 1970, p. 29—32.
15. * * * Atomes, **24**, nr. 271, dec. 1969, p. 729—735.
16. * * * Le Monde, 22—23 mart. 1970, p. 10.
17. Nicolae Ceaușescu, Raport la cel de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român, Ed. Politică, București, 1969, p. 53.
18. Rudolf Müler, Der Kunstoffmark des nächsten Dekade, Asbest + Kunstoffe, **23**, nr. 4, april. 1970, p. 315—317.
19. * * * Industrie et Recherche, Science et Vie, nr. 629, febr. 1970, p. 110—114.
20. Radu Neagu, Tendințe actuale în politica dezvoltării cercetării științifice în principalele țări industriale. I.D.T. București, 1970.
21. Nicolae Ceaușescu, Cuvîntarea de salut la Congresul Internațional „Chimie și Progres" Scînteia din 8 febr. 1970.

LA 3-ème CONFÉRENCE NATIONALE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Brașov, 22—26 septembre 1971

Le Conseil National des Ingénieurs et Techniciens (C.N.I.T.) organise du 22 an 26 septembre 1971, à Brașov, la 3-ème Conférence Nationale de Chimie Analytique, comprenant les sections ci-après:

a — Méthodes électrométriques.
b — Méthodes optiques.
c — Méthodes de séparation.

Informations supplémentaires:
La Comité d'Organisation de la Conférence Nationale de Chimie Analytique — Dr. **Const. Luca** — secrétaire, C.N.I.T., Calea Victoriei 118, București—ROMÂNIA

DIE III. LANDESKONFERENZ FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

Brașov, 22—26 September 1971

Der Landesrat der Ingenieure und Techniker (C.N.I.T.) veranstaltet zwischen dem 22—26 September 1971 in Brașov die III.Landeskonferenz für Analytische Chemie mit folgenden Abteilungen:

a — Elektrometrische Verfahren.
b — Optische Verfahren.
c — Trennungsverfahren.

Zusätzliche Informationen:
Comitetul de Organizare al Conferinței Naționale de Chimie Analitică — Dr. **Const. Luca** — secretar, C.N.I.T., Calea Victoriei 118, București—ROMÂNIA

III-е НАЦИОНАЛЬНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Брашов, 22—26 сентября 1971 г

Национальный Совет Инженеров и Технических работников (К.Н.И.Т.) организует между 22—26 сентября 1917 в г. Брашове, III-е Национальное Совещание по Аналитической Химии по следующим секциям:

а — Электрометрические методы.
б — Оптические методы.
в — Отделительные методы.

Дополнительные информации:
Организационный Комитет Национального Совещания по Аналитической Химии — Др. **Конст. Лука** — секретарь, К.Н.И.Т. Каля Викторией 118, Бухарест — Румыняи

THE 3-rd NATIONAL CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY

Brașov, 22—26 September, 1971

The National Council of Engineers and Technicians (C.N.I.T.) organizes from September 22 to September 26, 1971, in Brașov, the 3 rd National Conference on Analytical Chemistry, comprising the following sections:

a — Electrometrical methods.
b — Optical methods.
c — Separation methods.

Additional information can be obtained from: The Organizing Committee of the National Conference on Analytical Chemistry — Dr. **Const. Luca** — secretary, C.N.I.T., Calea Victoriei, 118 București, ROMÂNIA

S. Mager

REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ. APLICAȚII ÎN CHIMIA ORGANICĂ. I.

Dintre metodele fizico-chimice moderne de investigare a structurii și reactivității moleculelor organice, spectroscopia bazată pe fenomenele de rezonanță magnetică de spin ocupă un loc de primă importanță.

O scurtă incursiune în acel domeniu din istoria evoluției fizicii care tratează fenomenele magnetice și electrice și mai ales conexiunea lor, va fi extrem de utilă pentru înțelegerea efectului de rezonanță magnetică de spin.

După descoperirea curentului galvanic (1792), celebra experiență a lui Oersted (1820), care a demonstrat că orice circuit electric închis creează cîmp magnetic, apoi geniala ipoteză a lui Ampère (1820), care explica magnetismul corpurilor pe baza „curenților moleculari" și, în fine, descoperirea inducției electromagnetice de către Faraday (1831) au legat strîns magnetismul de electricitate și au creat premisele apariției teoriei lui Maxwell cu privire la cîmpul electromagnetic (1873). Pe baza acestei concepții s-a putut prevedea existența undelor electromagnetice care reprezintă cîmpul electromagnetic în propagare, caracterizat în fiecare punct al spațiului printr-o componentă electrică și una magnetică, perpendiculare între ele și, în același timp, pe direcția de propagare.

Descoperirea de către J. J. Thomson (1897) a electronului și precizarea mișcării orbitale a acestuia în jurul nucleului (Bohr 1913), asociată cu un moment magnetic elementar, au dus la identificarea „curenților moleculari" ai lui Ampère. Valoarea momentului magnetic elementar electronic a fost stabilită de către Bohr și independent de St. Procopiu și poartă numele de *magneton Bohr*.

Pe lîngă *magnetismul orbital* generat de electronul în mișcarea sa orbitală, experiența lui Stern și Gerlach (1922) a pus în evidență și existența *magnetismului de spin* care se datorește mișcării (rotirii) electronului în jurul propriei sale axe. Între momentul magnetic orbital și momentul magnetic de spin se manifestă interacțiuni numite interacțiuni sau *cuplaj spin-orbită*, care favorizează energetic anumite moduri de orientare relativă a acestor momente magnetice. Interacțiunea spin-orbită reprezintă cauza existenței *structurii fine* a spectrelor.

Progresele continue realizate în domeniul spectroscopiei prin utilizarea unei aparaturi cu o putere de rezoluție excepțională au dus la observarea unei scindări suplimentare a liniilor spectrale, care constituie *structura hiperfină*. Astfel, de exemplu, cele două linii D_1 și D_2, care alcătuiesc dubletul D al sodiului (structura fină), sînt scindate la rîndul lor fiecare în cîte două componente (structura hiperfină) cu intervalul dintre ele extrem de mic, de aproximativ 300 de ori mai îngust decît cel dintre liniile D_1 și D_2. Explicarea existenței unui număr superior de niveluri energetice decît cel corespunzător structurii fine a fost pusă de către Pauli (1924) pe seama existenței *spinului nuclear* căruia îi este asociat un *moment magnetic nuclear*. Interacțiunea corespunzătoare cuplajului între magnetismul electronic și magnetismul nuclear este cauza existenței structurii hiperfine.

Pe baza celor expuse anterior se poate înțelege cu ușurință fenomenul de rezonanță magnetică.

Atît electronul cît și unele nuclee (printre care și protonul), ca particule cu sarcină în mișcare de rotație, se comportă analog unor mici ace magnetice atunci cînd se află sub influența unui cîmp magnetic. Energia potențială a unor astfel de particule depinde de orientarea micilor magneți în cîmpul magnetic. Numărul orientărilor posibile este limitat de restricțiile de cuantificare, iar proiecțiile lor pe direcția cîmpului pot avea doar valori bine determinate. Între aceste niveluri, conform unor reguli de selecție, sînt posibile tranziții de spin electronic sau spin nuclear însoțite de absorbție sau emisii de radiații electromagnetice.

Dacă un electron sau nucleu de pe un nivel de energie inferior este supus unei radiații electromagnetice de o frecvență corespunzătoare, aceasta va fi absorbită de electronul sau nucleul care se va orienta corespunzător energiei de potențial mai ridicat. Fenomenul poartă numele de *rezonanță electronică de spin* (R.E.S.) sau *rezonanță paramagnetică electronică* (R.P.E.) în cazul în care radiația afectează spinul electronic și *rezonanță magnetică nucleară* (R.M.N.) dacă energia radiantă se cheltuiește pentru schimbarea orientării spinului nuclear.

Rezonanța electronică de spin se manifestă numai la moleculele care conțin electroni necuplați și care au, deci, valoarea spinului electronic total, diferită de zero.

Dacă rezonanța electronică de spin are un domeniu de utilizare restrîns pentru chimistul organician în studiul reacțiilor radicalice și al substanțelor din clasa derivaților organometalici, în schimb rezonanța magnetică nucleară, care se manifestă la toate substanțele organice avînd nuclee cu spin, are o aplicabilitate mult mai largă. Deoarece nucleele ^{12}C și ^{16}O nu posedă spin, la o mare parte a compușilor organici este suficient să fie luată în considerare rezonanța, datorită

protonilor, adică *rezonanța magnetică protonică*, un caz particular al rezonanței magnetice nucleare.

În cele ce urmează vor fi prezentate unele aspecte mai importante referitoare la rezonanța magnetică datorită protonilor.

I. Principiile spectroscopiei R.M.N.

1. *Spinul nuclear*

Fenomenul rezonanței magnetice nucleare se bazează pe proprietatea pe care o au anumite nuclee de a poseda un moment mecanic propriu p_I și astfel de a putea manifesta proprietăți magnetice concretizate prin apariția unui moment magnetic corespunzător μ_I. Cele două momente (mecanic și magnetic) sînt legate între ele printr-o constantă de proporționalitate γ, care reprezintă așa-numitul *raport magnetogiric* (giromagnetic):

$$\mu_I = \gamma p_I \text{ sau } \gamma = \frac{\mu_I}{p_I} \qquad (1)$$

Raportul magnetogiric γ, adică raportul dintre momentul magnetic și mecanic, este o constantă caracteristică pentru un nucleu dat (pentru hidrogen $\gamma = 2{,}67 \times 10^4$) și are dimensiunea radian. gauss^{-1}. s^{-1}.

Ținînd seama de postulatele mecanicii cuantice, care stabilesc pentru momentul mecanic datorit rotației nucleului valoarea:

$$p_I = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}, \qquad (2)$$

rezultă pentru momentul magnetic de spin nuclear valoarea:

$$\mu_I = \gamma \sqrt{I(I+1)} \frac{2\pi}{h}, \qquad (3)$$

în care I reprezintă *numărul cuantic de spin nuclear*, iar h cunoscuta constantă a lui Planck.

Momentul magnetic de spin nuclear se poate scrie și sub forma:

$$\mu_I = g \sqrt{I(I+1)} \cdot \mu_n, \qquad (4)$$

dacă se utilizează *factorul magnetogiric* (giromagnetic) g și *magnetonul nuclear* μ_n, a cărui valoare este:

$$\mu_n = \frac{eh}{4\pi Mc} = 5{,}05 \times 10^{-24} \text{ ergi} \cdot \text{gausi}^{-1},$$

în care e este sarcina electrică, M — masa protonului și c — viteza luminii.

Factorul giromagnetic g are o valoare fracționară care, în stadiul actual al cunoștințelor, nu poate fi calculată, ci numai determinată empiric pentru fiecare nucleu în parte. Pentru marea majoritate a nucleelor, valoarea constantei g este pozitivă.

Valoarea numărului cuantic de spin nuclear I, numit în mod simplu *spin*, depinde de constituția nucleului, adică de numărul de neutroni și protoni și reprezintă pînă la o anumită limită o combinație a spinilor acestor particule elementare, care fiecare are mărimea 1/2.

Fiecare izotop nuclear, compus dintr-un număr diferit de protoni și neutroni, va avea o valoare proprie pentru spin. Deși legile conform cărora se realizează însumarea vectorială a spinilor nucleari nu sînt cunoscute, din datele experimentale s-au putut stabili anumite reguli:

a) nucleele cu p (numărul de protoni) par și n (numărul de neutroni) par, deci cu sarcină (Z) și masa (A) pară nu posedă spin (^{4}He, ^{12}C, ^{16}O etc., $I = 0$);

b) nucleele cu p impar și n impar (sarcină Z impară, dar masa $A = p + n$, pară) au spin integral (pentru ^{2}H și ^{14}N, $I = 1$; pentru ^{10}B, $I = 3$);

c) nucleele cu masă impară (indiferent dacă n este par și p impar sau n impar și p par) au spini semiîntregi (^{1}H, ^{15}N, spin $I = 1/2$; ^{17}O, spin $I = 5/2$).

Regulile arătate se pot sistematiza sub forma unei tabele:

a)	p — par n — par	$A = n + p$ — par	Z — par	$I = 0$
b)	p — impar n — impar	A — par	Z — impar	$I = 1, 2, 3, \ldots$
c)	p — par n — impar	A — impar	Z — par	$I = \frac{n}{2}$
	p — impar n — par	A — impar	Z — impar	

Nucleele cu spin = 1/2 posedă o distribuție sferică uniformă a sarcinii electrice, pe cînd la nucleele cu spin $I \geq 1$ această distribuție este nesferică și are drept rezultat apariția unui moment electric de cuadrupol (pe lîngă momentul magnetic) utilizat în spectroscopia de rezonanță magnetică de cuadrupol (r.m.q.). În cele ce urmează va fi discutat doar cazul protonului al cărui spin are valoarea 1/2.

2. *Interacțiunea spinului cu cîmpul magnetic*

Într-un cîmp magnetic extern static și omogen H_0, momentul magnetic nuclear, datorită restricțiilor de cuantificare, va putea lua doar acele orientări distincte pentru care proiecția sa pe direcția cîmpului să aibă valoarea:

$$\mu_{I,H} = g m_I \mu_n \qquad (5)$$

unde m_I reprezintă *numărul cuantic magnetic nuclear*, care poate lua valorile de la $+I$ la $-I$:

$$m_I = +I, I-1, \ldots, -I$$

adică $2I + 1$ valori.

Astfel rezultă $(2I + 1)$ orientări diferite, caracterizate prin energii dependente de mărimea cîmpului H_0 și a momentului magnetic μ_I.

În lipsa cîmpului magnetic, cele $(2I + 1)$ orientări sînt caracterizate printr-o singură valoare energetică, astfel că sistemul este degenerat, cu un grad de degenerare $2I + 1$. În prezența cîmpului, în urma interacțiunii cîmp — moment magnetic apare un surplus de energie care înlătură degenerarea; apar astfel niveluri de energii nucleare.

Deoarece rezonanța magnetică nucleară se bazează pe tranziții între niveluri energetice diferite, existența

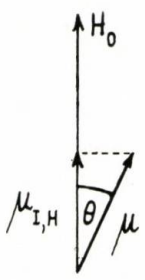
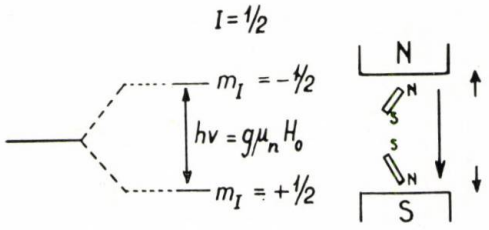


Fig. 1 Proiecția momentului magnetic nuclear pe direcția cîmpului magnetic.

Fig. 2. Nivelurile energetice ale unui proton în cîmpul magnetic.



unui cîmp magnetic extern care să înlăture degenerarea este indispensabilă.

Surplusul de energie pe care îl dobîndește nucleul ca rezultat al interacțiunii între cîmpul magnetic H_0 și momentul magnetic nuclear are valoarea:

$$E = -H_0 \cdot \mu_I \cdot \cos\theta \qquad (6)$$

Din figura 1 se observă că $\mu_{I,H} = \mu_I \cos\theta$, de unde rezultă că

$$E = -H_0 \cdot \mu_{I,H} \qquad (7)$$

sau ținînd cont de (5):

$$E = -H_0 \cdot g \cdot m_I \cdot \mu_n \qquad (8)$$

Diferența de energie între două niveluri energetice la care $\Delta_m = \pm 1$ va fi deci de forma:

$$E_1 - E_2 = \Delta E = g \cdot \mu_n \cdot H_0. \qquad (9)$$

Utilizînd cunoscuta relație din spectroscopie $\Delta E = h\nu$ și în cazul tranzițiilor de spin nuclear, rezultă:

$$h\nu = g \cdot \mu_n \cdot H_0 \quad \text{sau} \quad \nu = \frac{g \cdot \mu_n \cdot H_0}{h}. \qquad (10)$$

Relația (10) reprezintă ecuația fundamentală a rezonanței magnetice nucleare, ecuație care exprimă posibilitatea realizării unei tranziții între două niveluri energetice nucleare prin absorbția unei radiații electromagnetice de o frecvență corespunzătoare ν.

Utilizînd în locul factorului magnetogiric g, raportul magnetogiric γ, exprimat prin $\gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot g \cdot \mu_n}{h}$, ecuația (10) se poate scrie:

$$\nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi}. \qquad (11)$$

Luînd în discuție cazul concret al protonului care are spinul $I = 1/2$, rezultă că într-un cîmp magnetic vor exista $(2I + 1) = 2$ orientări posibile, după cum m (cu valori de la $-I$ la $+I$) va avea valorile $+1/2$ sau $-1/2$. Proiecțiile celor două orientări vor fi una paralelă ($m_I = 1/2$) cu cîmpul (momentul magnetic nuclear orientat în sensul cîmpului) de energie joasă și, deci, mai stabilă, iar cealaltă ($m_I = -1/2$) antiparalelă (cu polul N în apropiere de polul N al cîmpului) de energie mai ridicată și, deci, mai puțin stabilă (fig. 2).

Pentru ca nucleul să poată trece în starea de energie mai ridicată, adică să-și inverseze spinul față de sensul cîmpului H_0, este necesară absorbția unei cuante de energie $h\nu = g \cdot \mu_n \cdot H_0$ furnizată de o radiație electromagnetică cu frecvența ν corespunzătoare. Absorbția radiației are un caracter rezonant în sensul că atinge o valoare maximă pentru frecvența:

$$\nu_r = \frac{g \cdot \mu_n \cdot H_0}{h} \text{ sau } \nu_r = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi},$$

în care cu ν_r s-a notat *frecvența de rezonanță*. Cunoscînd valoarea constantelor g, μ_n și h și utilizînd din motive practice cîmpuri magnetice de ordinul a 15 000 gauși, valoarea frecvenței de rezonanță va fi:

$$\nu_r = \frac{5{,}585 \times 5{,}05 \times 10^{-24} \times 15\,000}{6{,}63 \times 10^{-27}} \approx 64 \cdot 10^6 \text{ c/s} = 64 \text{ Mc/s}.$$

Energia necesară tranziției corespunde, așadar, unei radiații electromagnetice din domeniul undelor radio scurte.

Pentru a evidenția modul în care se poate realiza transferul energiei electromagnetice protonilor orientați într-un cîmp magnetic pentru a trece de la o stare de energie joasă la cea de energie mai ridicată, este utilă reprezentarea modelului vectorial, respectiv considerarea rezultatelor lui Larmor cu privire la comportarea micilor magneți (protoni) în cîmpul magnetic.

Reamintind valoarea momentului magnetic nuclear care este:

$$\mu_I = g \cdot \mu_n \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

și ținînd cont de legile care postulează faptul că vectorul μ_I poate fi orientat doar astfel încît proiecțiile sale pe direcția de referință să aibă valorile $\mu_{I,H_0} = +1/2\, g \cdot \mu_n$ și $\mu_{I,H_0} = -1/2\, g \cdot \mu_n$ (pentru proton), rezultă că săgeata vectoare nu poate fi niciodată exact în direcția cîmpului ($\sqrt{I(I+1)}$ nu poate avea valoarea 1/2 cînd $I = 1/2$), așa după cum se vede din figura 3.

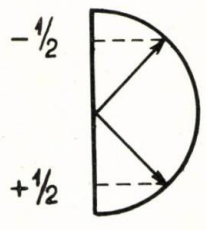


Fig. 3. Cele două orientări admise ale spinului protonului ($I = 1/2$).

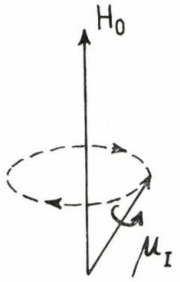


Fig. 4. Precesia Larmor a protonului.

Oricare ar fi starea energetică a protonului în mișcare de rotație (spin), dipolul magnetic pe care îl reprezintă va fi întotdeauna orientat mai mult sau mai puțin de-a curmezișul cîmpului și va fi, deci, sub influența unui cuplu de forțe, tinzînd să-l întoarcă în direcția cîmpului. Cum însă comportarea nucleului poate fi asimilată cu cea a unui giroscop, rezultă că aplicarea cuplului nu va cauza o înclinare a axei dipolului, ci va induce doar o mișcare de *precesie* a axei după direcția cuplului (fig. 4), așa numita *precesie Larmor*.

Viteza unghiulară este proporțională cu intensitatea cîmpului magnetic exterior:

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 \qquad (12)$$

constanta de proporționalitate fiind chiar raportul magnetogiric. Divizînd ecuația (12) cu 2π (o turație completă), se ajunge la frecvența Larmor (ν_L):

$$\nu_L = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \qquad (13)$$

Comparînd ecuația (13) cu ecuația (11) se observă că frecvența Larmor reprezintă tocmai frecvența corespunzătoare energiei care separă nivelurile energetice $\left(\frac{\omega_0}{2\pi} = \nu_r\right)$.

Cu alte cuvinte, frecvența imprimată sistemului este în *rezonanță* cu frecvența de precesie (frecvența Larmor) și energia corespunzătoare acestei frecvențe este astfel absorbită de nucleu, care poate fi determinat să-și schimbe orientarea spinului. Schimbarea orientării corespunde la o modificare a unghiului θ, modificare ce nu se poate realiza decît prin aplicarea unui cîmp magnetic H_1 perpendicular pe cîmpul H_0. Pentru ca acest cîmp H_1 să acționeze efectiv, este necesar să se rotească în unghi drept cu direcția H_0 și să fie în fază cu mișcarea de precesie a nucleului. Cîmpul magnetic oscilant liniar produs de o bobină a cărei axă este perpendiculară pe direcția cîmpului H_0 (fig. 5) poate fi descompus în două componente (fig. 6), care se rotesc în fază, dar în sensuri opuse. Una din ele se rotește în același sens cu sensul precesiei și este cea care produce rezonanța, iar cealaltă care nu influențează dipolul nuclear, poate fi neglijată.

Menținînd cîmpul magnetic H_0 constant și crescînd frecvența oscilatoare (produsă de un emițător radio), viteza unghiulară a componentei cîmpului magnetic rotitor H_1 va crește pînă cînd va egala (va intra în

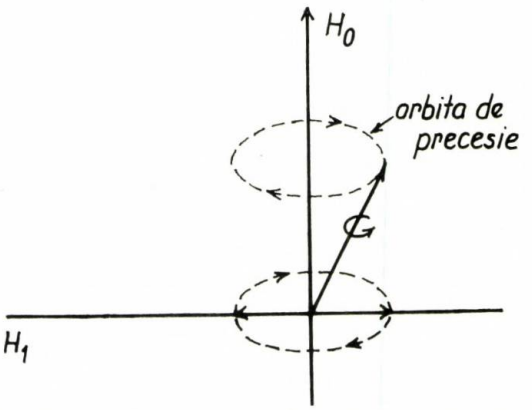


Fig. 5. Cîmpul magnetic oscilant liniar produs de o bobină cu axa perpendiculară pe direcția cîmpului magnetic H_0.

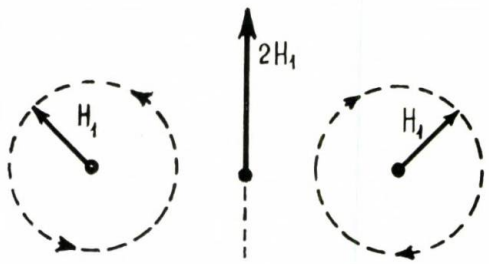


Fig. 6. Descompunerea cîmpului magnetic oscilant liniar.

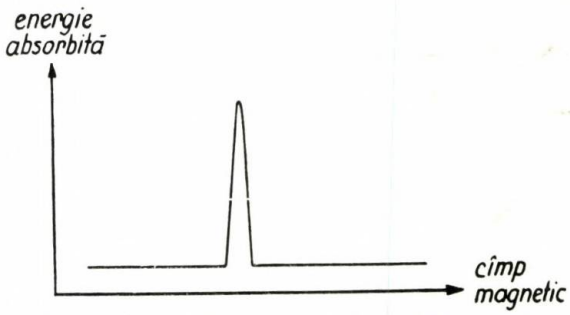


Fig. 7. Semnal de rezonanță magnetică nucleară.

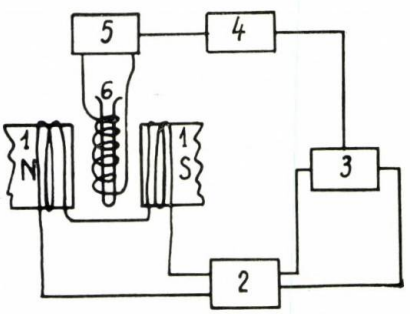


Fig. 8. Schema de principiu a unui spectrometru R.M.N:
1 — Electromagnet; *2* — Generator de modulare a cîmpului magnetic; *3* — Înregistratorul semnalelor R.M.N.; *4* — Amplificator și detector; *5* — Generator de radiofrecvență; *6* — Eprubeta cu probă.

rezonanță) viteza unghiulară ω_0 a protonului ce se rotește în mișcare de precesie. În acest moment, energia radiației este absorbită și nucleul își modifică orientarea corespunzător unei stări energetice mai înalte, în timp ce înregistratorul aparatului R.M.N. înregistrează un maxim. Cea mai mare parte a aparatelor utilizate în practică mențin frecvența radioemițătorului constantă și variază intensitatea cîmpului H_0 într-un domeniu îngust. Aparatele care lucrează cu o radiație electromagnetică cu frecvența de 60 Mc variază cîmpul magnetic puțin în jurul valorii de 14 092 gauși.

Ca rezultat al absorbției cu caracter rezonant al energiei se obține un *spectru de rezonanță magnetică nucleară* (fig. 7), care înregistrează dependența energiei absorbite de intensitatea cîmpului magnetic omogen H_0.

3. *Aparatura*

O schemă simplificată a unui aparat R.M.N. este prezentată în figura 8.

4. *Popularea nivelurilor energetice*

Apariția maximului de absorbție, respectiv producerea spectrului de rezonanță magnetică nucleară este legată de problema populării de către protoni a nivelurilor energetice între care se petrece tranziția.

O absorbție netă (maxim net) va fi înregistrată numai dacă există un exces de protoni pe nivelul de energie joasă, deoarece, dacă populațiile ar fi egale, radiația absorbită ar stimula imediat o emisie de pe nivelul de energie înaltă, sau, altfel spus, șansa de a avea loc o tranziție în sus (absorbție) ar fi egală cu șansa de a avea loc o tranziție în jos (emisie). Datorită mișcării de agitație termică, momentele magnetice nucleare nu se pot alinia toate pentru a ocupa nivelul de energie joasă (cum s-ar petrece la O°K). Distribuția lor va fi guvernată de legea de distribuție Maxwell-Boltzman, conform căreia numărul particulelor de energie inferioară N_i și de energie superioară N_s este dat de relația:

$$\frac{N_s}{N_i} = \exp.\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

în care k este constanta lui Boltzman și T — temperatura absolută. Înlocuind pentru $\Delta E = 5 \times 10^{-19}$ erg. (în cîmp de 15 000 gauși) și $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg.grad^{-1}, la temperatura camerei ($T = 300$°K) rezultă:

$$\frac{N_s}{N_i} \approx \exp.\left(\frac{5 \times 10^{-19}}{4{,}2 \times 10^{-14}}\right) \approx \exp\left(-1{,}2 \cdot 10^{-5}\right) \approx$$

$$\approx 1 - 1{,}2 \cdot 10^{-5} \approx 0{,}999988$$

Excesul de protoni pe nivelul inferior este extrem de mic, dar suficient pentru a da naștere unei absorbții nete de energie. Cu cît acest exces este mai mic, cu atît sensibilitatea măsurătorilor va fi mai mare, deci, din acest punct de vedere, este avantajos, să se lucreze la intensități ridicate de cîmp (ΔE proporțional cu H_0) și la temperaturi scăzute. Calculele arată că la un cîmp de 10^4 gauși, de exemplu, și la $t = 30$°C, fiecare milion de nuclee este astfel distribuit între cele două niveluri de energie încît nivelul inferior este populat doar cu cinci nuclee mai mult decît cel superior. Acest exces asigură un maxim net de absorbție.

5. *Timpi de relaxare*

Utilizarea fenomenului de rezonanță magnetică nucleară în spectroscopie, respectiv posibilitatea de obținere a unui spectru R.M.N. clar, este determinată de existența unui mecanism prin care nucleele aduse prin absorbția radiației în starea de energie înaltă, să poată reveni la orientarea lor inițială, de joasă energie. În lipsa unui astfel de mecanism, din moment ce populațiile de joasă și de înaltă energie au devenit egale, absorbția nu mai poate avea loc și sistemul este denumit *saturat* (liniile de rezonanță devin prea largi). Echilibrul inițial de populații (cu $N_i > N_s$), favorabil posibilității înregistrării în continuare de maxime, poate fi restabilit dacă sistemul pierde energia absorbită. Mecanismul prin care nucleele cu energie de spin ridicată trec în starea de energie joasă prin tranziții neînsoțite de radiații poartă numele de *proces de relaxare*, iar timpul corespunzător *timp de relaxare*.

Se cunosc două procese de relaxare diferite:

— *Relaxarea spin-rețea* (sau longitudinală), caracterizată prin *timpul de relaxare spin-rețea* T_1, în care excesul de energie este transmis rețelei moleculare și sfîrșește prin a se converti în căldură. O astfel de relaxare se petrece datorită mișcărilor rețelei (de exemplu vibrații atomice în rețele solide sau mișcarea moleculară în lichide și gaze), avînd frecvențe potrivite pentru a putea interacționa cu spinii nucleelor. Timpul de relaxare longitudinal T_1 variază mult, pentru solide fiind cuprins între 10^{-2} și 10^{-4} s, iar pentru lichide între 10^{-4} și 10 s. Timpii mai scurți pentru lichide se datoresc libertății mai mari de mișcare a moleculelor care duc la o mai mare variație a cîmpului magnetic în vecinătatea nucleelor.

În lichide și gaze timpul T_1 este adecvat producerii unor maxime cu o lărgime utilizabilă în tehnica spectroscopică. Dacă timpul de relaxare este exagerat de scurt, maximele nu sînt suficient de înalte, iar dacă timpul de relaxare este exagerat de lung, maximele devin prea late.

În solide timpul T_1 este foarte lung, un astfel de sistem comportîndu-se nu ca grupuri de spini independenți, ci ca un sistem unic, cu linii de rezonanță largi, date de structura cristalină. Din acest fel de spectre se pot cîștiga prea puține informații din punctul de vedere al chimistului organician.

— *Relaxarea spin-spin* (transversală), caracterizată *prin timpul de relaxare spin-spin* (transversală) T_2, în care se realizează o repartizare a energiei în exces între nucleele vecine prin inversarea reciprocă a spinilor. Mecanismul nu duce, deci, la o pierdere propriu-zisă de energie și nu poate fi considerat direct responsabil de menținerea condiției de rezonanță. Relaxarea spin-spin caracteristică pentru solide este aproape neglijabilă în cazul lichidelor, datorită mișcării termice intense și rapide a moleculelor.

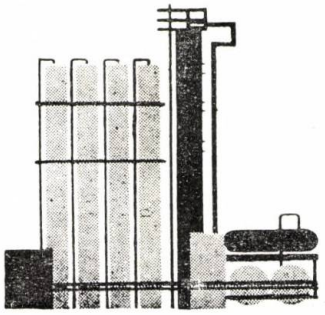
În funcție de mecanismele de relaxare care acționează și de timpii de relaxare, există spectre cu linii

largi de absorbție, corespunzînd probelor în stare solidă, și spectre cu linii înguste și relativ apropiate, caracteristice, de obicei, lichidelor și gazelor, care se obțin cu ajutorul spectrometrelor de înaltă rezoluție.

Trebuie remarcat însă că, în timp ce solidele dau foarte rar spectre de rezoluție mai înaltă, lichidele pot da și spectre cu linii largi, acesta fiind, în general, cazul lichidelor vîscoase sau al celor care conțin ioni paramagnetici.

Bibliografie

1. Roberts, J. D. Nuclear Magnetic Resonance. Applications to organic chemistry, New York, Mc.Graw-Hill, 1959.
2. Jackman, C. M. Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. New York, Macmillan, 1959.
3. Pople, J. A., Schneider, W. G. și Bernstein, H. J. High-resolution Nuclear Magnetic Resonance New York Mc.Graw-Hill, 1959.
4. Conroy, H. Nuclear Magnetic Resonance in Organic Structural Elucidation. În: Advances in Organic Chemistry, R. A. Raphael, E. C. Taylor, und H. Wynberg, **II**, Interscience New York, 1960.
5. Gutowsky, H. S. Nuclear Magnetic Resonance. În: Technique of Organic Chemistry, **I**, part. IV, 3rd ed. Interscience New York, 1960.
6. Fortier, H. Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to Organic Analysis. În: Organic Analysis, **IV**, Interscience, New York, 1960.
7. Roberts, J. D. Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra. New York, Benjamin, 1962.
8. Carrington, A. și Mc. Lachlan, Introduction to Magnetic Resonance New York, Harper, 1967.
9. Harry H. Hecht. Magnetic Resonance Spectroscopy, New York, Wiley, 1967.
10. Mathieson, D. W. Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Academic, New York, 1967.
11. Brengel, W. Kernrezonanz-Spectrum und chemische Konstitution. Academic, New York, 1967.
12. *** Advanced in Magnetic Resonance, [II. John S. Waugh, Editor Academic, New York, 1965, 1967.
13. Progress in NMR Spectroscopy **I, II, III, IV**. J. W. Emsley, J. Feerney, L. H. Sutcliffe, Editors, Pergamon New York, 1966, 1967, 1968, 1969.
14. *** Analysis of complex NMR Spectra for the organic chemist. Second order approach with specific application to the two-spin system. În: J. Chem. Educ. **45**, nr. 5, 1968, p. 311.
15. * * * High Resolution NMR Spectra Catalogue. Varian Associates, 1962.



L. Badea

Model matematic pentru optimizarea bilanțului de materiale al unei instalații chimice cu ajutorul programării dinamice

Optimizarea schemelor tehnologice pentru procesele staționare chimice implică determinarea simultană a valorilor variabilelor independente care exprimă deciziile pentru diferitele unități componente ale procesului (stadii) ținînd seama de interacțiunile economice și tehnologice ale acestor decizii.

În mod curent, modelele matematice pentru optimizarea schemelor tehnologice chimice se referă la bilanțurile de materiale determinate în condiții optime de lucru ale stadiilor. Ele cuprind însă un mare număr de variabile datorită stadiilor interconectate și reciclurilor de produse și rezolvarea lor este, din această cauză, complicată.

Metoda programării dinamice permite transformarea unor asemenea probleme cu un număr mare de variabile, într-o serie de probleme echivalente cu un număr redus de variabile.

O aplicație a programării dinamice la optimizarea bilanțului de materiale al unei instalații petrochimice a fost publicată recent [1].

Considerînd o schemă tehnologică pentru un proces chimic staționar format din n faze (figura 1) la care materiile prime, produsele intermediare și produsele finite care constituie fluxul de materiale sînt amestecuri ale componentului oarecare i ($i \in A, B, \ldots, W$) se vor deosebi două cazuri care permit generalizarea metodei de elaborare a modelului matematic.

Cazul 1: Faza n este o fază a procesului tehnologic în care nu are loc nici o transformare chimică (reacție) iar faza $n-1$ este o fază în care are loc o transformare chimică.

În acest caz pentru faza n sînt verificate atît ecuațiile globale de bilanț de materiale, cît și cele pentru fiecare component în parte în timp ce pentru faza $n-1$ sînt verificate numai ecuațiile globale de bilanț.

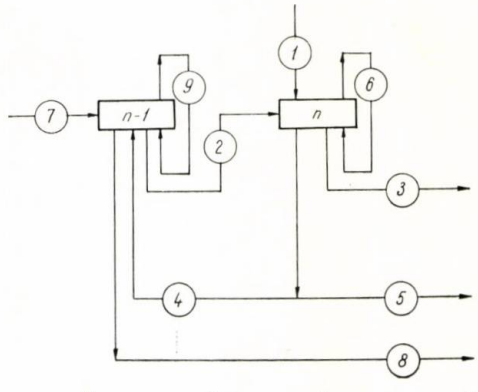
Faza n este alimentată cu materiile prime Sf_{1in}, $Sf_{2in}, \ldots, Sf_{rin}$ și cu produsele intermediare $Sg_{1i\,(n-1)\,n}$, $Sg_{2i\,(n-1)\,n}, \ldots, Sg_{si\,(n-1)\,n}$. Din această fază rezultă produsul principal Sp_{1in}, produsele secundare Sp_{2in}, $Sp_{3in}, \ldots, Sp_{uin}$, produsele recirculate $Sg_{1in\,(n-1)}$, $Sg_{2in\,(n-1)}, \ldots, Sg_{tin\,(n-1)}$ și produsele evacuate suplimentar $p_{0An}, p_{0Bn}, \ldots p_{0Wn}$ constituite din aceeași componenți care se găsesc în produsele de alimentare. Faza n are și o serie de recicluri proprii $Sg_{1inn}, Sg_{2inn}, \ldots, Sg_{pinn}$.

Faza $n-1$ este alimentată cu materiile prime $Sf_{1i\,(n-1)}, Sf_{2i\,(n-1)}, \ldots, Sf_{r'i\,(n-1)}$ și cu produsele recirculate de la faza n: $Sg_{1in\,(n-1)}, Sg_{2in\,(n-1)}, \ldots, Sg_{tin\,(n-1)}$. Din faza $(n-1)$ rezultă produsele intermediare $Sg_{1i\,(n-1)\,n}, Sg_{2i\,(n-1)\,n}, \ldots, Sg_{si\,(n-1)\,n}$ care alimentează stadiul n, produsul principal $Sp_{1i\,(n-1)}$ și produsele secundare $Sp_{2i\,(n-1)}, Sp_{3i\,(n-1)}, \ldots, Sp_{u'i\,(n-1)}$. Faza $n-1$ are și reciclurile proprii $Sg_{1i\,(n-1)\,(n-1)}, Sg_{2i\,(n-1)\,(n-1)}, \ldots, Sg_{p'i\,(n-1)\,(n-1)}$.

Se consideră că fazele n și $n-1$ constituie un stadiu oarecare N al schemei tehnologice.

Funcția obiectiv reprezentînd beneficiul maxim cumulat corespunzător acestui stadiu este:

$$f_N(S_N) = y^{max}_{n,\,n-1}\,(v_{p1}\,Sp_{1in} + v_{p2}\,Sp_{2in} + \ldots + v_{pu}\,Sp_{uin} + v_{p1\,(n-1)}\,Sp_{1i\,(n-1)} + v_{p2\,(n-1)}\,Sp_{2i\,(n-1)} + \ldots + v_{pu'\,(n-1)}\,Sp_{u'i\,(n-1)} - (v_{f1}\,Sf_{1in} + v_{f2}\,Sf_{2in} + \ldots + v_{fr}\,Sf_{rin} + v_{f1\,(n-1)}\,Sf_{1i\,(n-1)} + v_{f2\,(n-1)}\,Sf_{2i\,(n-1)} + \ldots + v_{fr'\,(n-1)}\,Sf_{r'i\,(n-1)}) + f_{N-1}(S_{N-1})) \quad (1.0)$$



1	2	3	4	5	
Sf_{1in}	$Sg_{1i\,(n-1)\,n}$	Sp_{1in}	$Sg_{1in\,(n-1)}$	p_{0An}	Sp_{01in}
Sf_{2in}	$Sg_{2i\,(n-1)\,n}$	Sp_{2in}	$Sg_{2in\,(n-1)}$	p_{0Bn}	Sp_{02n}
.....	.....	.....	.....	.....	.....
Sf_{rin}	$Sg_{si\,(n-1)\,n}$	Sp_{uin}	$Sg_{tin\,(n-1)}$	p_{0Wn} (Cazul I)	Sp_{0nti} (Cazul II)

6	7	8	9
Sg_{1inn}	$Sf_{1i\,(n-1)}$	$Sp_{1i\,(n-1)}$	$Sg_{1i\,(n-1)\,(n-1)}$
Sg_{2inn}	$Sf_{2i\,(n-1)}$	$Sp_{2i\,(n-1)}$	$Sg_{2i\,(n-1)\,(n-1)}$
.....	.....	.....	.....
Sg_{pinn}	$Sf_{r'i\,(n-1)}$	$Sp_{u'i\,(n-1)}$	$Sg_{p'i\,(n-1)\,(n-1)}$

Figura 1. Schema tehnologică a unui proces staționar chimic cu n faze.

în care:

v_{p1}, v_{p2}, ..., v_{pu} este prețul de cost al produsului Sp_{1in}, Sp_{2in}, ..., Sp_{uin};

$v_{p1\,(n-1)}$, $v_{p2\,(n-1)}$, ..., $v_{pu'\,(n-1)}$ — prețul de cost al produsului $Sp_{1i\,(n-1)}$, $Sp_{2i\,(n-1)}$, ..., $Sp_{u'i\,(n-1)}$;

v_{f1}, v_{f2}, ..., v_{fr} — prețul de cost al produsului Sf_{1in}, Sf_{2in}, ..., Sf_{rin};

$v_{f1\,(n-1)}$, $v_{f2\,(n-1)}$, ..., $v_{fr'\,(n-1)}$ — prețul de cost al produsului $Sf_{1i\,(n-1)}$, $Sf_{2i\,(n-1)}$, ... $Sf_{r'i\,(n-1)}$;

$f_{N-1}(S_{N-1})$ — beneficiul maxim cumulat corespunzător stadiului $N-1$;

S_N, S_{N-1} se referă la starea stadiului N, respectiv $N-1$ și reprezintă totalitatea variabilelor care caracterizează bilanțul de materiale;

$y_{n,\,n-1}$ — condițiile de lucru (temperatură, presiune, debit etc.) corespunzătoare fazelor n și $n-1$.

Restricțiile, reprezentînd ecuațiile bilanțului de materiale, sînt:

a. Pentru faza n:

$$c_{1An}\,Sf_{1in} + c_{2An}\,Sf_{2in} + \ldots + c_{rAn}\,Sf_{rin} + c_{1A\,(n-1)\,n}\,Sg_{1i\,(n-1)\,n} + c_{2A\,(n-1)\,n}\,Sg_{2i\,(n-1)\,n} + \ldots + c_{sA\,(n-1)\,n}\,Sg_{si\,(n-1)\,n} = c_{1An\,(n-1)}\,Sg_{1in\,(n-1)} + c_{2An\,(n-1)}\,Sg_{2in\,(n-1)} + \ldots + c_{lAn\,(n-1)}\,Sg_{tin\,(n-1)} + c_{1pAn}\,Sp_{1in} + c_{2pAn}\,Sp_{2in} + \ldots + c_{upAn}\,Sp_{uin} + p_{oAn} \quad (I.1)$$

.....

$$c_{1Wn}\,Sf_{1in} + c_{2Wn}\,Sf_{2in} + \ldots + c_{rWn}\,Sf_{rin} + c_{1W(n-1)n}\,Sg_{1i(n-1)n} + c_{2W(n-1)n}\,Sg_{2i\,(n-1)\,n} + \ldots + c_{sW(n-1)n}\,Sg_{si\,(n-1)\,n} = c_{1Wn\,(n-1)}\,Sg_{1in\,(n-1)} + c_{2Wn\,(n-1)}\,Sg_{2in\,(n-1)} + \ldots + c_{lWn\,(n-1)}\,Sg_{tin\,(n-1)} + c_{1pWn}\,Sp_{1in} + c_{2pWn}\,Sp_{2in} + \ldots + c_{upWn}\,Sp_{uin} + p_{oWn} \quad (I.w)$$

b. Pentru faza $n-1$:

$$Sf_{1i\,(n-1)} = k_{f1\,(n-1)}\,Sfg_{i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+1)$$

$$Sf_{2i\,(n-1)} = k'_{f2\,(n-1)}\,Sf_{1i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+2)$$

.....

$$Sf_{r'i\,(n-1)} = k'_{fr'\,(n-1)}\,Sf_{1i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+r')$$

$$Sg_{1in\,(n-1)} = k_{1n\,(n-1)}\,Sfg_{i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+r'+1)$$

$$Sg_{2in\,(n-1)} = k_{2n\,(n-1)}\,Sfg_{i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+r'+2)$$

.....

$$Sg_{tin\,(n-1)} = k_{tn\,(n-1)}\,Sfg_{i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+r'+t)$$

$$Sp_{1i\,(n-1)} = k_{1\,(n-1)}\,Sfg_{i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+r'+t+1)$$

$$Sp_{2i\,(n-1)} = k_{2\,(n-1)}\,Sfg_{i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+r'+t+2)$$

.....

$$Sp_{(u'-1)\,i\,(n-1)} = k_{(u'-1)\,(n-1)}\,Sfg_{i\,(n-1)} \qquad (I.\ w+r'+t+u'-1) = (I.\ w+w')$$

$$Sfg_{i\,(n-1)} = Sf_{1i\,(n-1)} + Sf_{2i\,(n-1)} + \ldots + Sf_{r'i\,(n-1)} + Sg_{1in\,(n-1)} + Sg_{2in\,(n-1)} + \ldots + Sg_{tin\,(n-1)};$$

c_{1in}, c_{2in}, ..., c_{rin} este concentrația componentului i în produsul Sf_{1in}, Sf_{2in}, ... Sf_{rin};

$c_{1i\,(n-1)\,n}$, $c_{2i\ (n-1)\,n}$, ..., $c_{si\,(n-1)\,n}$ — concentrația componentului i în produsul $Sg_{1i\,(n-1)\,n}$, $Sg_{2i\,(n-1)\,n}$, ..., ..., $Sg_{si\,(n-1)\,n}$;

$c_{1in\,(n-1)}$, $c_{2in\,(n-1)}$, ..., $c_{tin\,(n-1)}$ — concentrația componentului i în produsul $Sg_{1in\,(n-1)}$, $Sg_{2in\,(n-1)}$, ..., $Sg_{tin(n-1)}$;

c_{1pin}, c_{2pin}, ..., c_{upin} — concentrația componentului i în produsul Sp_{1in}, Sp_{2in}, ..., Sp_{uin};

$k_{f1\,(n-1)}$, $k'_{f2\,(n-1)}$, ..., $k'_{fr'\,(n-1)}$, $k_{1n\,(n-1)}$, $k_{2n\,(n-1)}$, ..., ..., $k_{tn\,(n-1)}$, $k_{1\,(n-1)}$, $k_{2\,(n-1)}$, ..., $k_{(n'-1)\,(n-1)}$ — constante.

Notînd:

$$Sf_{1in} = x_1$$
$$Sf_{2in} = x_2$$
.....
$$Sf_{rin} = x_r$$
$$Sg_{1i\,(n-1)\,n} = x_{(r+1)}$$
$$Sg_{2i\,(n-1)\,n} = x_{(r+2)}$$
.....
$$Sg_{si\,(n-1)\,n} = x_{(r+s)}$$
$$Sg_{1in\,(n-1)} = x_{(r+s+1)}$$
$$Sg_{2in\,(n-1)} = x_{(r+s+2)}$$
.....
$$Sg_{tin\,(n-1)} = x_{(r+s+t)}$$
$$Sp_{1in} = x_{(r+s+t+1)}$$
$$Sp_{2in} = x_{(r+s+t+2)}$$
.....
$$Sp_{uin} = x_{(r+s+t+u)}$$
$$p_{0An} = x_{(r+s+t+u+1)}$$
$$p_{0Bn} = x_{(r+s+t+u+2)}$$
.....
$$p_{0Wn} = x_{(r+s+t+u=w)} = x_v$$
$$Sf_{1i\,(n-1)} = x_{(v+1)}$$
$$Sf_{2i\,(n-1)} = x_{(v+2)}$$
.....
$$Sf_{r'i\,(n-1)} = x_{(v+r')}$$
$$Sp_{1i\,(n-1)} = x_{(v+r'+1)}$$
$$Sp_{2i\,(n-1)} = x_{(v+r'+2)}$$
.....
$$Sp_{u'i\,(n-1)} = x_{(v+r'+u')} = x_{v'}$$

și efectuînd în ecuațiile (I·0) — ($I \cdot w + w'$) înlocuirile respective, se obține:

$$f_N(S_N) = y^{max}_{n,n-1}\,(v_{p1}\,x_{(r+s+t+1)} + v_{p2}\,x_{(r+s+t+2)} + \ldots + v_{pu}\,x_{(r+s+t+u)} + v_{p1\,(n-1)}\,x_{(v+r'+1)} + v_{p2\,(n-1)}\,x_{(v+r'+2)} + \ldots + v_{pu'\,(n-1)}\,x_{v'} - (v_{f1}\,x_1 + v_{f2}\,x_2 + \ldots + v_{fr}\,x_r + v_{f1\,(n-1)}\,x_{(v+1)} + v_{f2\,(n-1)}\,x_{(v+2)} + \ldots + v_{fr'\,(n-1)}\,x_{(v+r')} + f_{N-1}(S_{N-1})) \qquad (I.\ 0)\ a$$

$$c_{1An}x_1 + c_{2An}x_2 + \ldots + c_{rAn}x_r + c_{1A\,(n-1)\,n}x_{(r+1)} +$$
$$+ c_{2A\,(n-1)\,n}x_{(r+2)} + \ldots + c_{sA\,(n-1)\,n}x_{(r+s)} =$$
$$= c_{1An\,(n-1)}x_{(r+s+1)} + c_{2An\,(n-1)}x_{(r+s+2)} +$$
$$+ \ldots + c_{tAn\,(n-1)}x_{(r+s+t)} + c_{1pAn}x_{(r+s+t+1)} +$$
$$+ c_{2pAn}x_{(r+s+t+2)} + \ldots + c_{upAn}x_{(r+s+t+u)} +$$
$$+ x_{(r+s+t+u+1)} \qquad \text{(I.1) a}$$

.....

$$c_{1Wn}x_1 + c_{2Wn}x_2 + \ldots + c_{rWn}x_r + c_{1W\,(n-1)\,n}x_{(r+1)} +$$
$$+ c_{2W\,(n-1)\,n}x_{(r+2)} + \ldots + c_{SW\,(n-1)\,n}x_{(r+s)} =$$
$$= c_{1Wn\,(n-1)}x_{(r+s+1)} + c_{2Wn\,(n-1)}x_{(r+s+2)} +$$
$$+ \ldots + c_{tWn\,(n-1)}x_{(r+s+t)} + c_{1pWn}x_{(r+s+t+1)} +$$
$$+ c_{2pWn}x_{(r+s+t+2)} + \ldots + c_{upWn}x_{(r+s+t+u)} +$$
$$+ x_{(r+s+t+u+w)} \qquad \text{(I.}w\text{) a}$$

$$x_{(v+1)} = k_{f1\,(n-1)}(x_{(v+1)} + x_{(v+2)} + \ldots + x_{(v+r')} + x_{(r+s+1)} +$$
$$+ x_{(r+s+2)} + \ldots + x_{(r+s+t)}) \qquad \text{(I.}w+1\text{) a}$$

$$x_{(v+2)} = k'_{f2\,(n-1)}(x_{(v+1)} \qquad \text{(I.}w+2\text{) a}$$

.....

$$x_{(v+r')} = k'_{fr'\,(n-1)}x_{(v+1)} \qquad \text{(I.}w+r'\text{) a}$$

$$x_{(r+s+1)} = k_{1n\,(n-1)}(x_{(v+1)} + x_{(v+2)} + \ldots + x_{(v+r')} +$$
$$+ x_{(r+s+1)} + x_{(r+s+2)} + \ldots + x_{(r+s+t)}) \quad \text{(I.}w+r'+1\text{)a}$$

$$x_{(r+s+2)} = k_{2n\,(n-1)}(x_{(v+1)} + x_{(v+2)} + \ldots + x_{(v+r')} +$$
$$+ x_{(r+s+1)} + x_{(r+s+2)} + \ldots + x_{(r+s+t)}) \quad \text{(I.}w+r'+2\text{)a}$$

.....

$$x_{(r+s+t)} = k_{tn\,(n-1)}(x_{(v+1)} + x_{(v+2)} + \ldots + x_{(v+r')} +$$
$$+ x_{(r+s+1)} + x_{(r+s+2)} + \ldots + x_{(r+s+t)}) \quad \text{(I.}w+r'+t\text{)a}$$

$$x_{(v+r'+1)} = k_{1\,(n-1)}(x_{(v+1)} + x_{(v+2)} + \ldots + x_{(v+r')} +$$
$$+ x_{(r+s+1)} + x_{(r+s+2)} + \ldots + x_{(r+s+t)}) \quad \text{(I.}w+r'+t+1\text{)a}$$

$$x_{(v+r'+2)} = k_{2\,(n-1)}(x_{(v+1)} + x_{(v+2)} + \ldots + x_{(v+r')} +$$
$$+ x_{(r+s+1)} + x_{(r+s+2)} + \ldots + x_{(r+s+t)}) \quad \text{(I.}w+r'+t+2\text{)a}$$

.....

$$x_{(v+r'+u'-1)} = x_{(v'-1)} = k_{(u'-1)\,(n-1)}(x_{(v+1)} + x_{(v+2)} + \ldots +$$
$$+ x_{(v+r')} + x_{(r+s+1)} + x_{(r+s+2)} + \ldots + x_{(r+s+t)})$$
$$\text{(I.}w+r'+t+u'-1\text{)=(I.}w+w'\text{) a}$$

Restricţiile suplimentare, reprezentînd limitele cantităţilor de produse, pot fi:

$$(Sf_{1in})\,min \leqslant x_1 \leqslant (Sf_{1in})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+1\text{) a}$$

$$(Sf_{2in})\,min \leqslant x_2 \leqslant (Sf_{2in})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+2\text{) a}$$

.....

$$(Sf_{rin})\,min \leqslant x_r \leqslant (Sf_{rin})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r\text{) a}$$

$$x_{(r+1)} \leqslant (Sg_{1i\,(n-1)\,n})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+1\text{) a}$$

$$x_{(r+2)} \leqslant (Sg_{2i\,(n-1)\,n})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+2\text{) a}$$

.....

$$x_{(r+s)} \leqslant (Sg_{si\,(n-1)\,n})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+s\text{)a}$$

$$x_{(r+s+1)} \leqslant (Sg_{1in\,(n-1)})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+s+1\text{) a}$$

$$x_{(r+s+2)} \leqslant (Sg_{2in\,(n-1)})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+s+2\text{)a}$$

.....

$$x_{(r+s+t)} \leqslant (Sg_{tin\,(n-1)})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+s+t\text{) a}$$

$$(Sp_{1in})\,min \leqslant x_{(r+s+t+1)} \qquad \text{(I.}w+w'+r+s+t+1\text{) a}$$

$$x_{(r+s+t+2)} \leqslant (Sp_{2in})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+s+t+2\text{) a}$$

.....

$$x_{(r+s+t+u)} \leqslant (Sp_{uin})\,max \qquad \text{(I.}w+w'+r+s+t+u\text{) a}$$
$$=\text{(I}\cdot w+w'+w''\text{) a}$$

Cazul 2: Atît faza n cît şi faza $n-1$ sînt faze ale procesului în care nu au loc transformări chimice.

În acest caz compoziţiile produselor evacuate suplimentar din faza n Sp_{01in}, Sp_{02in}, ... Sp_{0tin} sînt identice cu acelea ale reciclurilor $Sg_{1in\,(n-1)}$, $Sg_{2in\,(n-1)}$, ..., $Sg_{tin\,(n-1)}$.

Funcţia obiectiv este exprimată ca şi în cazul 1 prin ecuaţia $(I\cdot 0)$a.

Printr-un raţionament identic cu cel de la cazul 1 şi notînd suplimentar:

$$Sp_{01in} = x_{(v'+1)}$$
$$Sp_{02in} = x_{(v'+2)}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$Sp_{0tin} = x_{(v'+t)}$$

se pot scrie pentru faza n următoarele restricţii, reprezentînd ecuaţiile bilanţului de materiale pe componenţi:

$$c_{1An}x_1 + c_{2An}x_2 + \ldots + c_{rAn}x_r + c_{1A\,(n-1)\,n}x_{(r+1)} +$$
$$+ c_{2A\,(n-1)\,n}x_{(r+2)} + \ldots + c_{sA\,(n-1)\,n}x_{(r+s)} =$$
$$= c_{1An\,(n-1)}x_{(r+s+1)} + c_{2An\,(n-1)}x_{(r+s+2)} +$$
$$+ \ldots + c_{tAn\,(n-1)}x_{(r+s+t)} + c_{1pAn}x_{(r+s+t+1)} +$$
$$+ c_{2pAn}x_{(r+s+t+2)} + \ldots + c_{upAn}x_{(r+s+t+u)} +$$
$$+ c_{1An\,(n-1)}x_{(v'+1)} + c_{2An\,(n-1)}x_{(v'+2)} + \ldots +$$
$$+ c_{tAn\,(n-1)}x_{(v'+t)} \qquad \text{(II}\cdot 1\text{) a}$$

.....

$$c_{1Wn}x_1 + c_{2Wn}x_2 + \ldots + c_{rWn}x_r + c_{1W\,(n-1)\,n}x_{(r+1)} +$$
$$+ c_{2W\,(n-1)\,n}x_{(r+2)} + \ldots + c_{sW\,(n-1)\,n}x_{(r+s)} =$$
$$= c_{1Wn\,(n-1)}x_{(r+s+1)} + c_{2Wn\,(n-1)}x_{(r+s+2)} + \ldots +$$
$$+ c_{tWn\,(n-1)}x_{(r+s+t)} + c_{1pWn}x_{(r+s+t+1)} +$$
$$+ c_{2pWn}x_{(r+s+t+2)} + \ldots + c_{upWn}x_{(r+s+t+u)} +$$
$$+ c_{1Wn\,(n-1)}x_{(v'+1)} + c_{2Wn\,(n-1)}x_{(v'+2)} +$$
$$+ \ldots + c_{tWn\,(n-1)}x_{(v'+t)} \qquad \text{(II}\cdot w\text{) a}$$

Pentru faza n-1 restricţiile, reprezentînd ecuaţiile bilanţului de materiale pe componenţi, sînt:

$$c_{1A\,(n-1)}x_{(v+1)} + c_{2A\,(n-1)}x_{(v+2)} + \ldots + c_{r'A\,(n-1)}x_{(v+r')} +$$
$$+ c_{1An\,(n-1)}x_{(r+s+1)} + c_{2An\,(n-1)}x_{(r+s+2)} + \ldots +$$
$$+ c_{tAn\,(n-1)}x_{(r+s+t)} = c_{1A\,(n-1)n}x_{(r+1)} +$$
$$+ c_{2A\,(n-1)\,n}x_{(r+2)} + \ldots + c_{sA\,(n-1)\,n}x_{(r+s)} +$$
$$+ c_{1pA(n-1)}x_{(v+r'+1)} + c_{2pA\,(n-1)}x_{(v+r'+2)} + \ldots +$$
$$+ c_{u'pA\,(n-1)}x_v \qquad \text{(II}\cdot w+1\text{) a}$$

.....

$$c_{1W\,(n-1)}x_{(v+1)} + c_{2W\,(n-1)}x_{(v+2)} + \ldots + c_{r'W\,(n-1)}x_{(v+r')} +$$
$$+ c_{1Wn\,(n-1)}x_{(r+s+1)} + c_{2Wn\,(n-1)}x_{(r+s+2)} + \ldots +$$
$$+ c_{tWn\,(n-1)}x_{(r+s+t)} = c_{1W\,(n-1)\,n}x_{(r+1)} +$$
$$+ c_{2W\,(n-1)\,n}x_{(r+2)} + \ldots + c_{sW\,(n-1)\,n}x_{(r+s)} +$$
$$+ c_{1pW\,(n-1)}x_{(v+r'+1)} + c_{2pW\,(n-1)}x_{(v+r'+2)} + \ldots +$$
$$+ c_{u'pW\,(n-1)}x_{v'} \qquad \text{(II}\cdot w+w\text{) a}$$

Restricțiile suplimentare, reprezentînd limitele cantităților de produse, pot fi, în afară de restricțiile reprezentate prin relațiile $(I \cdot w + w' + 1)\, a - I \cdot w + w' + w'')\, a$, următoarele:

$(Sf_{1i(n-1)})\ min \leqslant x_{(v+1)} \leqslant (Sf_{1i(n-1)})\ max$ (II. $w+w+1$) a

$(Sf_{2i(n-1)})\ min \leqslant x_{(v+2)} \leqslant (Sf_{2i(n-1)})\ max$ (II $\cdot w+w+2$) a

.....

$(Sf_{r'i(n-1)})\ min \leqslant x_{(v+r')} \leqslant (Sf_{r'i(n-1)})\ max$ (II $\cdot w+w+r'$) a

$(Sp_{1i(n-1)})\ min \leqslant x_{(v+r'+1)}$ (II $\cdot w+w+r'+1$) a

$x_{(v+r'+2)} \leqslant (Sp_{2i(n-1)})\ max$ (II $\cdot w+w+r'+2$) a

.....

$x_{(v+r'+u')} \leqslant (Sp_{u'i(n-1)})\ max$ (II $\cdot w+w+r'+u'$) a

Modelul matematic pentru determinarea bilanțului de materiale optim este constituit în cazul I din funcția obiectiv exprimată prin ecuația $(I \cdot 0)a$ și restricțiile exprimate prin relațiile $(I \cdot 1)a - (I \cdot w + w' + w'')\, a$ și în cazul II din funcția obiectiv $(I \cdot 0)a$ și restricțiile $(II \cdot 1)a - (II \cdot w + w)a$, $(I \cdot w + w' + 1)\, a - (I.w + w' + w'')\, a$ și $(II \cdot w + w + 1)a - (II \cdot w + w + r' + u')a$.

În legătură cu modelele matematice menționate anterior se constată că funcția obiectiv exprimată prin ecuația $(I \cdot 0)a$ este o ecuație liniară de forma:

$$(max)\ z = cX \tag{1}$$

și restricțiile reprezentate prin ecuațiile $(I \cdot 1)a - (I \cdot w + w' + w'')a$ în cazul I, respectiv $(II \cdot 1)a - (II \cdot w + w)\, a$, $(I \cdot w + w' + 1)\, a - (I \cdot w + w' + w'')a$ și $(II \cdot w + w + 1)a - (II \cdot w + w + r' + u')$ în cazul II, constituie un sistem de ecuații liniare de forma:

$$AX = b \tag{2}$$

și

$$X \geqslant 0 \tag{3}$$

$c = (c_1, c_2, \ldots, c_h)$ este un vector linie;

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_h \end{pmatrix} \text{— vector coloană;}$$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \ldots a_{1h} \\ a_{21} & a_{22} \ldots a_{2h} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{e1} & a_{e2} \ldots a_{eh} \end{pmatrix} \text{— matrice;}$$

$$b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_e \end{pmatrix} \text{— vector coloană;}$$

$$0 = \begin{pmatrix} d_1 = 0 \\ d_2 = 0 \\ \vdots \\ d_h = 0 \end{pmatrix} \text{— vector coloană nul.}$$

$e = w + w' + w''$ în cazul I și $e = w + w' + w'' + r' + u'$ în cazul II și reprezintă numărul de restricții;

$h = v'$ în cazul I și $h = v' + t - w$ în cazul II și reprezintă numărul de variabile.

Revolzarea modelului matematic prezentat este o problemă de programare liniară care are soluție dacă sînt îndeplinite condițiile:

1) $h = e$ (4)

2) $v-(r+s+t+u) \geqslant e'$ pentru $v-(r+s+t+u) > 0$ (5)

$v-(r+s+t+u)$ reprezintă numărul de variabile $x_{(r+s+t+u+1)}$, $x_{(r+s+t+u+2)}, \ldots, x_{(r+s+t+u+w)} = x_v$;

$e' = w''$ în cazul I și $e' = w'' + r' + u'$ în cazul II reprezintă numărul de inegalități.

3) $t \geqslant e'$ pentru $t > 0$

t reprezintă numărul de variabile $x_{(v'+1)}, x_{(v'+2)}, \ldots, x_{(v'+t)}$.

Îndeplinirea condițiilor reprezentate prin relațiile (4)—(6) implică alegerea corespunzătoare a stadiilor și variabilelor schemei tehnologice respective. În acest sens pot fi constituite stadii din trei sau mai multe faze ținînd seama de cerințele de interpretare a rezultatelor.

Atunci cînd nu sînt cunoscute compozițiile unor produse se consideră că fiecare component al acestora este o variabilă independentă. În acest caz se notează:

$$Sq_{jik} = q_{jAk} + q_{jBk} + \ldots + q_{jWk} = \Sigma x'_m \tag{7}$$

$q = f, g, p$;

$j = 1, 2, \ldots, r, 1, 2, \ldots, s, 1, 2, \ldots, t, 1, 2, \ldots, u, 1, 2, \ldots, r', 1, 2, \ldots, u'$;

$k = n, (n-1)n, n(n-1), (n-1)$;

$m = 1, 2, \ldots, (v' - w)$.

Modelul matematic pentru optimizarea bilanțului de materiale se obține în acest caz printr-un raționament identic cu cel expus anterior.

Funcția obiectiv exprimată prin ecuația $(I \cdot 0)$a poate avea o formă mai simplă atunci cînd în locul beneficiului maxim cumulat se urmărește obținerea cantităților maxime de produse principale:

$$f'_N(S_N) = y^{max}_{n,\, n-1}\, (x_{(r+s+t+1)} + x_{(v+r'+1)}) + f'_{N-1}(S_{N-1})) \tag{I $\cdot$ 0) b}$$

$f'_N(S_N)$ este funcția obiectiv reprezentînd cantitatea maximă de produse principale corespunzătoare stadiului N;

$f'_{N-1}(S_{N-1})$ — idem, corespunzătoare stadiului $N-1$.

Pentru calculul reciclurilor proprii ale fazelor n și $n-1$, se consideră că rapoartele dintre acestea și cantitățile tuturor produselor care alimentează fazele respective sînt constante:

$$Sg_{1inn} = k_{1nn}\, Sfg_{in} \tag{8.I.1}$$

$$Sg_{2inn} = k_{2nn}\, Sfg_{in} \tag{8.I.2}$$

.....

$$Sg_{pinn} = k_{pnn}\, Sfg_{in} \tag{8.I.p}$$

$$Sg_{1i(n-1((n-1)} = k_{1(n-1)(n-1)}\, Sfg_{i(n-1)} \tag{8.II.1}$$

$$Sg_{2i(n-1)(n-1)} = k_{2(n-1)(n-1)}\, Sfg_{i(n-1)} \tag{8.II.2}$$

.....

$$Sg_{p'i(n-1)(n-1)} = k_{p'(n-1)(n-1)}\, Sfg_{i(n-1)} \tag{8.II.p'}$$

$$Sfg_{in} = Sf_{1in} + Sf_{2in} + \ldots + Sf_{rin} + Sg_{1i(n-1)n} + Sg_{2i(n-1)n} + \ldots + Sg_{si(n-1)n};$$

$k_{1nn}, k_{2nn}, \ldots, k_{pnn}, k_{1(n-1)(n-1)}, k_{2(n-1)(n-1)}, \ldots, k_{p'(n-1)(n-1)}$ sînt constante.

Aplicații ale modelului matematic prezentat pot fi rezolvate cu ajutorul programelor bazate pe algoritmul Simplex, utilizînd calculatoare electronice.

Pentru scheme tehnologice curent întîlnite în proiectare la care numărul studiilor este de 4—5, pot fi utilizate, în general, calculatoare electronice de tipul ODRA. Pentru scheme mai complicate rezolvarea modelelor matematice respective implică utilizarea unor calculatoare de capacități mai mari, cum sînt IBM 360/30 sau IBM 360/40.

Față de modelele matematice elaborate cu ajutorul programării lineare, modelul matematic prezentat, prezintă avantajul verificării rapide a ecuațiilor reprezentînd restricțiile bilanțului de materiale deoarece restricțiile care se referă la întreaga schemă tehnologică pot fi considerate, în cursul elaborării modelului matematic, ca o sumă a mai multor grupe de restricții corespunzătoare stadiilor respective.

Bibliografie

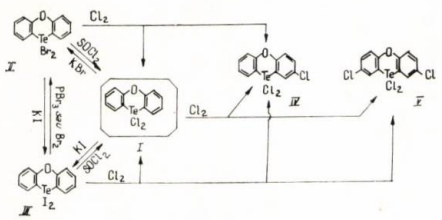
1. Badea, L. și Ivănuș, Gh. În: Rev. Chim., **20**, nr. 12, 1969, p. 749.

•• SCURTE COMUNICĂRI ••

A. Gioabă și O. Maior: **Obținerea unor fenoxatelurin-10,10-dihalogenuri**

Fenoxatelurin-10,10-diclorura (I) a fost preparată fie prin închidere de ciclu după metoda Drew [1], fie prin reacția fenoxatelurinei cu diverși agenți cloruranți, ca: clorul [1], tetraclorura de titan sau clorura de aluminiu [2]. De asemenea, acest compus rezultă cu randamente bune prin dehalogenarea fenoxatiin-10,10-diclorurii [3]. Fenoxatelurin-10,10-dibromura (II) și fenoxatelurin-10,10-diiodura (III) au fost obținute prin acțiunea bromului, respectiv iodului, în solvent inert, asupra fenoxatelurinei [1] sau prin dehalogenarea vicinal dihalogenurilor corespunzătoare [3].

Reacțiile descrise în literatură a fenoxatelurin-10,10-dihalogenurilor (I—III) sînt:



reducerea cu metabisulfit de potasiu [1] sau cu sulfură de sodiu [4], detelurarea în mediu alcalin [5] și reacția cu oxid de argint [10].

În continuarea studiului asupra acestor compuși, în această lucrare se descrie posibilitatea trecerii de la (III) la (II) sau la (I), comportarea lor la clorurare, precum și transformarea fenoxatelurin-10,10-dicloruri în (II) sau (III). Astfel, (III) sub acțiunea tribromurii de fosfor sau cu brom în tetraclorură de carbon se transformă cu randamente foarte bune în (II). Compușii (II) și (III) reacționează cu clorura de tionil, transformîndu-se cu randamente aproape cantitative în (I). Comportarea fenoxatelurin-10, 10-dibromurii comparativ cu fenoxatelurin-10,10-diiodura, în reacția de clorurare, este net diferită. Astfel, prin clorurarea primei substanțe se obține (I), iar în timp mai îndelungat rezultă și urme de 2-clorfenoxatelurin-10,10-diclorura (IV), decelabilă cromotografic. Fenoxatelurin-10,10-diiodura, în funcție de timpul de clorurare, poate să ducă la un amestec în care să predomine (I), (IV) sau 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorura (V). Este evident că iodul în aceste reacții are rolul unui catalizator electrofil ce favorizează substituția nucleară a intermediarului (I). Acest fapt a fost dovedit prin efectuarea clorurării fenoxatelurin-10,10-diclorurii atît în absența cît și în prezența iodului. În primul caz se recuperează produsul inițial. Dacă clorurarea este efectuată în prezența unor cantități mici de iod, rezultă cu randament slab în substanța (IV), dar la un raport molar (1 : 1) între iod și (I) se obțin randamente bune de 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorură. Este surprinzător faptul că în aceleași condiții de reacție, prin înlocuirea iodului cu clorură de aluminiu sau pulbere de fier, reacția de clorurare în nucleu decurge foarte slab, constatîndu-se absența produsului (V), iar (IV) apare numai în urme, decelabile prin cromatografia în strat subțire, a amestecului de reacție. Se constată totodată faptul că efectul director în orientarea subtituției pe nucleul fenoxatelurinei îl are heteroatomul de oxigen, obținîndu-se la clorurare, în exclusivitate, derivați 2-, respectiv 2,8-disubstituiți (para față de oxigen) chiar lucrînd în exces de clor.

În reacțiile de clorurare descrise, reactivitatea fenoxatelurin-10,10-diiodurii este mai mare decît a fenoxatelurin-10,10-dibromurii. Singura reacție de substitiție pe fenoxatelurină apărută în literatură este nitrarea [5].

Reacția de clorurare directă constituie o metodă convenabilă de obținere a 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorurii și reprezintă totodată a doua reacție de substituție la atomul de carbon din nucleul acestui heterociclu.

În literatură sînt descrise [6, 7] transformările unor diariltelurdicloruri în diiodurile corespunzătoare cu iodură de potasiu și a diiodurilor în dibromuri, cu bromură de argint. Acest fapt a sugerat ideea de a extinde reacțiile respective în clasa fenoxatelurinei.

Într-adevăr, prin tratarea fenoxatelurin-10, 10-diclorurii sau fenoxatelurin-10,10-dibromurii cu iodură de potasiu în metanol, la temperatura camerei, se obține cu randament bun (III). Trecerea compusului (I) în (II) cu bromură de potasiu în metanol reușește în condiții mai energice, la reflux, timp de cîteva ore.

Partea experimentală

Sinteza fenoxatelurin-10,10-diclorurii (I)

a) 2 g (III) se tratează în porțiuni cu 10 ml clorură de tionil la temperatură ambiantă. După 20 min. amestecul de reacție se toarnă în 50 ml eter de petrol. Se filtrează pe Büchner, se spală cu eter de petrol, se usucă, obținîndu-se 1,30 g (97,74% randament) produs brut, cu p.t. = 260—264°C. Recristalizată din acetonă, substanța se topește la 267—268°C. Punctul de topire mixt, cu o probă autentică, nu dă depresiune.

b) Din 2 g (II) cu 10 ml clorură de tionil, după o refluxare de 25 min și pre-

lucrare în modul descris se obţin 1,53 g (I) (95,62% randament).

c) Într-o suspensie de 2 g (II) în 50 ml cloroform anhidru se barbotează clor uscat timp de 2—3 min. la temperatură ambiantă. Se toarnă în 50 ml benzină de extracţie. După filtrare şi uscare rezultă 1,55 g (I) (96,87% randament). Prelungind timpul de barbotare la 2,5 ore şi prelucrînd, după cum s-a arătat, se obţin 1,55 g produs brut (96,87% randament) cu p.t. = 259—260°C. Acesta, redus cu metabisulfit de potasiu şi recristalizat din benzină de extracţie, duce la fenoxatelurină (p.t. = 79°C).

Prin cromatografierea în strat subţire a soluţiei-mumă de la recristalizare, alături de fenoxatelurină apare şi spotul corespunzător 2-clorfenoxatelurinei.

d) Lucrînd analog cu 2 g (III) chiar la o durată de barbotare a clorului de numai 3 min, se obţin 1,1 g produs brut (82,7% randament) cu p.t. = 264—266°C. Prelucrîndu-l, în modul arătat, cromatografierea produsului final indică prezenţa fenoxatelurinei nesubstituite şi urme de 2-clorfenoxatelurină (ce se elimină prin recristalizare).

Sinteza 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorurii (V)

a) Se barbotează clor uscat într-o suspensie de 2 g (III) şi 50 ml cloroform anhidru timp de 2,5 ore. Amestecul de reacţie se toarnă în 50 ml benzină de extracţie. Precipitatul este filtrat la trompă şi uscat. Rezultă 1,3 g (V) produs brut (82,27% randament) cu p.t. = 280—287°C (o porţiune recristalizată de două ori din acetonă are p.t. = 308—309°C; lit. 308—309°C [8].

1 g produs brut este redus cu 4 g metabisulfit de potasiu în 15 ml apă timp de 5 ore la temperatura ambiantă. Solidul este apoi filtrat, spălat cu apă şi uscat. 2,8-Diclorfenoxatelurina brută obţinută (0,65 g, 78,28% randament) se recristalizează din benzină de extracţie. Se obţin cristale galbene, cu p.t. = 110—111°C. Punctul de topire mixt cu o probă autentică nu a dat depresiune, iar spectrul I.R. este superpozabil. De asemenea, cromatografia în strat subţire pe silicagel G neactivat, în sistemul benzen-benzină de extracţie (1 : 1v/v) indică pentru această substanţă un R_f·0,57, identic cu al unei probe autentice. În soluţia-mamă de la recristalizare se decelează o mică cantitate de 2-clorfenoxatelurină (R_f·0,52) [9]. Dacă barbotarea clorului durează 8—10 min., iar amestecul este prelucrat după cum s-a arătat cromatografic se constată că în amestecul de reacţie predomină 2-clorfenoxatelurina alături de fenoxatelurină nesubstituită (R_f·0,47) şi o mică cantitate de 2,8-diclorfenoxatelurină (R_f·0,57).

b) Se supun reacţiei de clorurare 2 g fenoxatelurin-10,10-diclorură în condiţiile reacţiei (a), folosind 50 ml cloroform anhidru şi 1,4 g iod. După 2,5 ore de barbotare a clorului şi prelucrare obişnuită se obţin 2,2 g V (92,82% randament) cu p.t. = 295—297°C (desc.), iar după reducere cu metabisulfit de potasiu rezultă 1,7 g 2,8-diclorfenoxatelurină. După recristalizare, p.t. = 110—111°C, cromatografic pur. Folosind în această reacţie doar 0,1 g iod drept catalizator, nu se obţine (V), ci doar o foarte mică cantitate de (IV), recuperîndu-se aproape integral produsul iniţial. Dacă se clorurează 2 g (I) în 50 ml cloroform anhidru timp de 2,5 ore, în prezenţă de 0,72 g clorură de aluminiu anhidră sau 0,1 g pulbere de fier, de asemenea nu se obţine (V), recuperîndu-se aproape integral produsul iniţial de reacţie. În soluţia-mamă de la recristalizarea produsului de reducere a acestuia se constată cromatografic doar urme de 2-clorfenoxatelurină care însoţesc fenoxatelurina nesubstituită. În absenţa catalizatorilor ($AlCl_3$,Fe sau J_2) clorul nu are nici o acţiune asupra compusului (I), nici după 2,5 ore de reacţie.

Sinteza fenoxatelurin-10,10-dibromurii (II)

a) 2 g (III) se tratează cu 10 ml tribromură de fosfor. Amestecul de reacţie se încălzeşte pe baia de apă 25 min. Se răceşte şi se toarnă în circa 25 ml eter de petrol. După filtrare şi uscare se obţin 1,4 g (II) produs brut (84,84% randament) cu p.t. = 290—292°C (desc.). Recristalizat din acetonă, p.t. = 295—296°C (desc.).

b) Lucrînd în mod analog, din 2 g (III) folosind ca agent de reacţie 1,6 g brom în 20 ml tetraclorură de carbon se obţin 1,55 g (II) (93,93% randament).

c) Se refluxează timp de 10 ore un amestec format din 1 g (I), 2 g bromură de potasiu şi 20 ml metanol. După răcire se filtrează la trompă, se spală cu metanol şi se usucă. Se extrage cu acetonă fenoxatelurin-10, 10-dibromura şi, după îndepărtarea solventului, reziduul se recristalizează din acetonă. Punctul de topire şi punctul de topire mixt este de 295—296°C (desc.). Randament 90%.

Sinteza fenoxatelurin-10,10-diiodurii (III)

a) 1 g (I), 2 g iodură de potasiu şi 20 ml metanol se agită o oră la temperatura ambiantă. Amestecul de reacţie se filtrează, iar solidul, după extracţie cu acetonă, evaporare şi recristalizare din acetonă, dă 0,96 g (III) (64,42% randament). Punctul de topire şi punctul de topire mixt este de 270—271°C (desc.).

b) Lucrîndu-se asemănător, din 1 g (II), 2 g iodură de potasiu şi 20 ml metanol se obţin 0,95 g (III) (79,16% randament) cu p.t. = 270—271°C (desc.).

1. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc, **1926**, p. 223.
2. Vasiliu, G., Gioabă, A. şi Maior, O. În: Anal. Univ. Buc., Seria ştiinţele naturii, 16, **1967**, p. 57.
3. Gioabă, A. şi Maior, O. În: Rev. Chim., **21, 1970**, p. 131.
4. Reichel, L. şi Kirschbaum, E. În: Chem. Ber., **76 B, 1943**, p. 1 105.
5. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc., **1927**, p. 116.
6. Vicentini, G. În: Chem. Ber., **91, 1958**, p. 801.
7. Petragnani, N. şi De Moura Campos, M. În: Organometal. Chem. Rev., **2, 1967**, p. 61.
8. Vasiliu, G. şi Gioabă, A. În: Rev. Chim., **19, 1968**, p. 253.
9. Gioabă, A. şi Adamescu, M. Lucrare nepublicată.
10. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc., 1934, p. 1 790.

△ △ △

V. V. Jinescu şi Gheorghiţa Jinescu

ELEMENTE DE CALCUL FUNCŢIONAL LA AGREGATELE CU TAMBUR ROTATIV

Agregatele cu tambur rotativ se utilizează cu scopul efectuării unor procese fizice (uscare, cristalizare, răcire) sau a unor procese termochimice (calcinare, producerea clincherului etc.). Utilizarea lor este specifică industriei chimice, dar pot fi întîlnite şi în alte ramuri industriale [1].

Agregatul cu tambur rotativ are funcţionare continuă şi se recomandă pentru prelucrarea sistemelor solid-gaz, îndeosebi în cazurile în care bucăţile de material sînt prea mari, compoziţia granulometrică prea largă, cantitatea de gaz relativ mică şi cînd nu pot fi utilizate aparate cu strat fluidizat.

În cazul proceselor termofizice sau termochimice, încălzirea materialului aflat în tambur se face fie prin contactul direct dintre gaz şi solid, fie prin încălzirea exterioară a peretelui tamburului. În primul caz, diametrul tamburului este limitat inferior de valoarea vitezei gazului care trece prin tambur şi care trebuie să fie mai mică decît viteza de plutire a particulelor de material.

Pentru realizarea unui contact mai bun între material şi gaz (în cazul contactului direct gaz-solid), se utilizează diverse tipuri de şicane în interiorul tamburului. Acestea pot accelera sau întîrzia deplasarea materialului. Tipul de şicane se alege în funcţie de mărime şi de compoziţia granulometrică a materialului prelucrat [2]. Şicanele asigură contactul purtătorului de căldură, cu suprafeţe mereu reînnoite ale ansamblului bucăţilor sau particulelor de material.

Prezenţa şicanelor influenţează în sensul măririi timpului de reţinere în tambur. În cazul tamburelor rotative netede (fără şicane), micşorarea timpului de reţinere tehnologic necesar se obţine prin micşorarea gradului de umplere a secţiunii, fapt care permite aceluiaşi element de volum, să vină în contact cu gazul de mai multe ori, în unitatea de timp. Deoarece debitul agregatului este direct proporţional cu gradul de umplere a secţiunii, micşorarea gradului de umplere a secţiunii trebuie făcută astfel, încît în contextul general al procesului să rezulte debitul maxim. Din acest motiv este necesar să se cunoască corelaţia care trebuie să existe între diametrul, lungimea, înclinarea tamburului, gradul de umplere, proprietăţile fizice ale materialului prelucrat şi turaţia tamburului.

Relaţiile de calcul pentru timpul de reţinere capabil existente în literatură [2, 3] nu ţin seamă, în general, de variaţia proprietăţilor fizice ale materialului în lungul tamburului, de gradul de umplere; ipotezele simplificatoare făcute la deducerea unora dintre relaţii fac ca acestea să aibă un grad mic de generalitate, fapt accentuat în acele relaţii care au un caracter semiempiric.

Pentru ca procesul termochimic sau termofizic să se desfăşoare conform cerinţelor, este necesar ca materialul să fie reţinut în tambur un timp determinat, numit *timp tehnologic*. Dimensiunile tamburului, proprietăţile fizice ale materialului şi turaţia tamburului determină *timpul de reţinere capabil al tamburului*.

Din egalarea timpului de reţinere tehnologic cu timpul de reţinere capabil, în cele ce urmează va rezulta relaţia pentru calculul turaţiei tamburului rotativ.

Utilitatea unei asemenea relaţii pentru proiectare este evidentă, cu atît mai mult cu cît în cazul agregatelor cu tambur rotativ, utilajelor grele şi ancombrante, se pun de cele mai multe ori următoarele două restricţii: realizarea unui debit determinat şi încadrarea utilajului într-un spaţiu care să nu depăşească anumite dimensiuni, impuse de ansamblul instalaţiei. Posibilitatea micşorării, pe bază de calcul, a dimensiunilor cuptoarelor rotative păstrînd debitul constant cuprinde nu numai economia de spaţiu (de amplasare), ci şi economia la investiţii.

I. Timpul de reţinere

Materialul introdus în tambur înaintează de la capătul de alimentare către cel de evacuare, într-un interval de timp egal cu timpul capabil al tamburului. Pe parcursul drumului, datorită procesului din tambur (fizic sau termochimic), are loc modificarea proprietăţilor fizice ale materialului, ca: spectrul granulometric, greutatea specifică (intrinsecă şi în vrac), coeficientul de frecare, coeficientul frecării interioare, conductivitatea termică etc.

În cazul agregatelor construite astfel încît gazul să treacă prin interiorul tamburului, timpul de contact între material şi gaz reprezintă numai o parte din timpul de reţinere total. În restul timpului bucăţile de material rămîn sub stratul de material şi de aceea, practic, pentru proces nu contează. De acest fapt se ţine seamă la calculul timpului tehnologic.

Utilizarea şicanelor, în general, măreşte timpul de contact gaz-solid, la aceeaşi turaţie a tamburului. Curentul de gaz poate influenţa deplasarea materialului, în sensul că măreşte timpul de reţinere capabil în cazul contracurentului şi îl micşorează în cazul echicurentului.

La agregatele cu tambur rotativ, prevăzute cu încălzire exterioară, aspectul problemei este acelaşi;

și aici există două suprafețe de transfer termic, și anume: suprafața materialului în contact cu tamburul și suprafața liberă a materialului.

De existența celor două suprafețe de transfer, cît și de amestecarea materialului pe parcursul deplasării se va ține seamă la calculul timpului tehnologic.

1. *Timpul de reținere capabil al agregatului cu tambur rotativ*

În cele ce urmează se va calcula timpul de reținere capabil al agregatului cu tambur rotativ în următoarele ipoteze:

— în timpul rotației, materialul nu alunecă față de tambur și este ridicat pînă la înălțimea h, după care segmentul de material, a cărui înclinare față de orizontală a depășit unghiul de taluz natural, se „prăbușește" peste suprafața liberă;

— tamburul nu este prevăzut cu șicane sau cu alte elemente interioare care ar putea influența timpul de reținere;

— nu se ia în considerație influența curentului de gaz asupra timpului de reținere capabil.

Fie un tambur de dimensiuni $D \times L$, înclinat față de orizontală cu un unghi δ. Se consideră o zonă de lungime L_j, în lungul căreia proprietățile fizice ale materialului pot fi considerate constante și egale cu valoarea lor medie, corespunzătoare transformărilor fizice care au loc în această zonă.

Tamburul se rotește continuu cu turația n. Materialul aderă de peretele tamburului și se rotește o dată cu acesta. Ajuns la înălțimea h (fig. 1), unde înclinarea suprafeței libere devine egală cu unghiul de taluz natural al materialului (fig. 2), echilibrul acestuia se află la limită. Rotirea în continuare a tamburului face ca materialul aflat deasupra punctului A (în secțiune) să se „prăbușească" și să alunece pe suprafața AB către poziția de energie potențială minimă. Alunecarea are loc pe linia de cea mai mare pantă (fig. 1). La sfîrșitul unui ciclu de ridicare-alunecare, materialul avansează cu distanța ΔL în lungul axei tamburului (fig. 1):

$$\Delta L = h \times \operatorname{tg}\delta + \Delta L_i, \tag{1}$$

unde ΔL_i reprezintă deplasarea materialului datorită impulsului. Materialul care a urcat pe traiectoria CC' alunecă pe linia $C'C''$. Ajuns în C'', el transmite

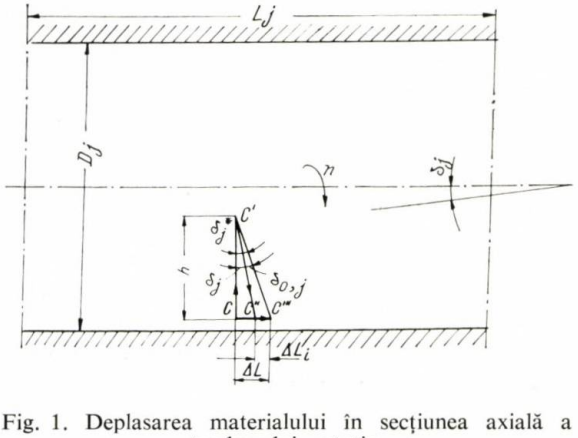


Fig. 1. Deplasarea materialului în secțiunea axială a tamburului rotativ.

energia sa, prin ciocnire, elementului de volum care a coborît anterior și se găsea, înaintea ciocnirii, într-o stare relativă de repaus. Datorită impulsului primit și pe baza efectului ciocnirii, elementele de volum considerate, fiind medii necoezitive, se aplatisează. Ca urmare, frontul de material se deplasează din secțiunea teoretică C'' în secțiunea reală C'''. Este ca și cum materialul ar coborî nu pe linia de cea mai mare pantă, ci pe linia $C'C'''$, înclinată față de CC' cu unghiul (fig. 1):

$$\delta^* = \delta + \delta_0 \tag{2}$$

Aceste considerații corespund realității, deoarece chiar atunci cînd $\delta = 0$, producția tamburului nu este nulă.

Din cele arătate rezultă că:

$$\Delta L = h \times \operatorname{tg}\delta^* \tag{3}$$

La o rotație a tamburului, se produce deplasarea axială:

$$\Delta L' = i \times \Delta L \tag{4}$$

iar într-o unitate de timp, se parcurge distanța axială:

$$\Delta L'' = n \times i \times h \times \operatorname{tg}\delta^* \tag{5}$$

unde i reprezintă numărul ciclurilor de ridicare-coborîre a materialului, în cursul unei rotații a tamburului.

Se va împărți lungimea tamburului L în j zone distincte, pe baza variației proprietăților fizice ale materialului, care sînt caracteristice pentru procesul care are loc în tambur. Aceste zone se vor denumi *zone fizice* (termice, de uscare etc.).

În lungul unei asemenea zone fizice, timpul de reținere va fi dat de raportul dintre lungimea zonei, L_j, și lungimea parcursă de material într-o unitate de timp:

$$t_{r,j} = \frac{L_j}{n \times (i \times h \times \operatorname{tg}\delta^*)_j} \tag{6}$$

Înălțimea de ridicare a materialului (fig. 2):

$$h_j = \overline{AB'} \times \sin\ \psi_t \tag{7}$$

în care $\overline{AB'}$ rezultă din următoarele considerații:

$\sphericalangle\ B'AB = |\beta - \psi_t|$; $\qquad \sphericalangle\ B'OB = 2\,|\beta - \psi_t|$

$\sphericalangle\ B'BA = \psi_t$;

$\overline{B'B} \approx 2R \times |\beta - \psi_t|$

$\overline{AB} = 2R \times \sin\beta$

iar din $\Delta\, AB'B$:

$$\overline{AB'} = \frac{2R\,[\sin\beta - |\beta - \psi_t|]}{\cos\,(\beta - \psi_t)}.$$

Din cele menționate și din relația (7) rezultă:

$$h_j = \frac{D_j \times [\sin\beta_j - |\beta_j - \psi_{t,j}|]}{\cos\,(\beta_j - \psi_{t,j})} \times \sin\psi_{t,j}, \tag{8}$$

unde D_j reprezintă diametrul interior al tamburului în zona fizică j.

Unghiul la centru β_j variază în lungul tamburului, deoarece densitatea în vrac a materialului și, prin urmare, coeficientul de umplere a secțiunii se modifică pe măsura desfășurării procesului din tambur. Unghiului de taluz natural $\Psi_{t,j}$ i se schimbă valoarea, o dată cu variația umidității materialului, a dimensiunilor bucăților de material etc.

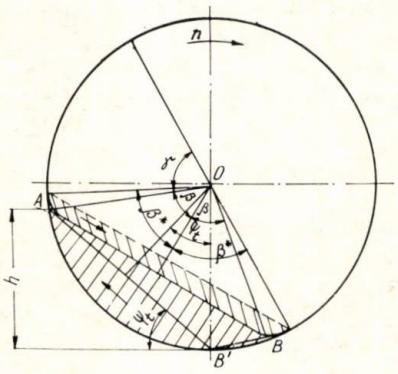


Fig. 2. Secțiune transversală prin tamburul rotativ.

Dacă tamburul nu se alcătuiește din tronsoane de diametre diferite, atunci $D = D_j = \text{const.}$

Numărul i, al avansărilor materialului în timpul unei rotații a tamburului, rezultă din relația:

$$i = \frac{t_0}{t_1 + t_2 + t_3} \tag{9}$$

unde:

$t_0 = \frac{60}{n} = \frac{2\pi}{\omega}$ reprezintă timpul corespunzător unei rotații a tamburului;

$t_1 = \frac{2\beta}{\omega}$ — timpul corespunzător urcării materialului, pînă la înălțimea h;

$t_2 = \frac{2\beta}{|\omega_0 - \omega|} = \frac{\gamma}{\omega}$ — timpul corespunzător alunecării materialului din A în B (fig. 2) cu viteza unghiulară medie, $\omega_0 - \omega$.

γ — unghiul cu care se rotește un punct al tamburului în timpul t_2;

t_3 — timpul de staționare a materialului între coborîre și reluarea urcării.

Întrucît t_3 trebuie determinat experimental, pentru simplicitatea relației (9) se scrie:

$$t_1 + t_2 + t_3 = k\,(t_1 + t_2) \tag{10}$$

unde $k > 1$.

Suma dintre timpul de urcare și timpul de coborîre, *într-o primă aproximație*, se poate scrie sub forma [4]:

$$t_1 + t_2 = \frac{2\beta - \sin 2\beta}{\omega \times \sin^2\beta^*}$$

în care β^* rezultă, prin rezolvare grafică, din următoarea ecuație:

$$\Phi \times (2\beta - \sin 2\beta) + \sin 2\beta^* - 2\beta^* = \frac{4}{3}\,\frac{\omega^2 R}{g} \times \cos\Psi_t \sin^3\beta^*$$

unde Φ este o funcție de $\frac{\omega^2 R}{g}$, care a fost determinată experimental [4] (pentru $D = 420$; 520; și 620 mm, la $n = 10$; 20; 30; și 40 $\frac{\text{rot}}{\text{min}}$, cu un grad de umplere corespunzător la $2\beta^* = 80°$; 90°; 100°; 110° și 120°); g — accelerația gravitației.

Se poate admite în medie $\Phi = 0{,}6$.

Din relațiile anterioare, pentru zona j:

$$i_j = \frac{2\pi}{k_j\,(2\beta_j + \gamma_j)} = \frac{2\pi \times \sin^2\beta^*}{k_j\,(2\beta_j - \sin 2\beta_j)} \tag{11}$$

sau:

$$i_j = \frac{\pi}{k_j \times \beta_j\,(1 + k_{\omega,j})} \tag{12}$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} k_{\omega,j} &= \left|\frac{\omega}{\omega_{a,j}}\right| \\ \omega_{a,j} &= \omega_{0,j} - \omega \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$\omega_{a,j}$ reprezentînd viteza unghiulară absolută a materialului, în timpul alunecării pe suprafața AB.

Din relațiile (6), (8) și (12) se obține:

$$\left.\begin{aligned} t_{r,j} &= K_j \times \frac{1 + k_{\omega,j}}{n} \times \frac{L_j}{D_j \times \operatorname{tg}\delta_j^*} \\ \text{în care:} \\ K_j &= \frac{k_j \times \beta_j}{\pi} \times \frac{\cos(\beta_j - \psi_{t,j})}{[\sin\beta_j - |\beta_j - \psi_{t,j}|] \times \sin\psi_{t,j}} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Din relațiile (6), (8) și (11) se obține în mod analog:

$$\left.\begin{aligned} t_{r,j} &= K'_j \frac{L_j}{n \times D_j \times \operatorname{tg}\delta_j^*} \\ \text{în care:} \\ K'_j &= \frac{k_j \times (2\beta_j - \sin 2\beta_j)}{2\pi \sin^2\beta^*} \times \frac{\cos(\beta_j - \psi_{t,j})}{[\sin\beta_j - |\beta_j - \psi_{t,j}|]\sin\psi_{t,j}} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Coeficienții K_j, K'_j depind de unghiul de taluz natural al materialului și de gradul de umplere.

Timpul de reținere capabil al unei zone a agregatului cu tambur rotativ depinde de proprietățile fizice ale materialului prelucrat, de coeficientul de umplere al tamburului, de dimensiunile tamburului și de înclinarea sa față de orizontală în zona considerată, precum și de turație.

Pe parcursul de la intrarea și pînă la ieșirea din tambur, proprietățile fizico-chimice ale materialului variază continuu. Din acest motiv, calculul timpului de reținere se efectuează pe porțiuni de traiectorie. Legătura dintre aceste porțiuni se realizează scriind ecuația de continuitate a debitului gravimetric:

$$\bar{\rho}_j \times \bar{w}_j \times \bar{A}_j = \bar{\rho}_{j+1} \times \bar{w}_{j+1} \times \bar{A}_{j+1} \tag{16}$$

unde:

$\bar{\rho}_j$ reprezintă densitatea medie a materialului în zona fizică j;

$\bar{A}_j$ — aria medie ocupată de material, în secțiunea transversală a tamburului, în zona j;

$\bar{w}_j = \frac{L_j}{t_{r,j}}$ — viteza medie a materialului pe direcția axei tamburului, în zona j.

Din relația (16) se obține:

$$\frac{t_{r,j+1}}{t_{r,j}} = \frac{\bar{\rho}_{j+1}}{\bar{\rho}_j} \times \frac{L_{j+1}}{L_j} \times \frac{\bar{A}_{j+1}}{\bar{A}_j}. \tag{17}$$

Se notează membrul drept al relației (17):

$$C_{j+1,j} = \frac{\bar{\rho}_{j+1}}{\bar{\rho}_j} \times \frac{L_{j+1}}{L_j} \times \left(\frac{R_{j+1}}{R_j}\right)^2 \times \times \left(\frac{2\beta_{j+1} - \sin 2\beta_{j+1}}{2\beta_j - \sin 2\beta_j}\right) \quad (18)$$

în care [1]:

$$\bar{A}_j = \frac{1}{2} R_j^2 \times (2\beta_j - \sin 2\beta_j) \quad (19)$$

Se notează cu $r \in [1, \varkappa]$ zona fizică care se ia ca zonă de referință. Dacă procesul este condiționat de valoarea timpului de reținere, $t_{r,r}$ din această zonă, atunci din relațiile (17) și (18) se obține:

$$\left.\begin{aligned} t_{r,j} &= C_{j,r} \times t_{r,r} \\ t_r &= t_{r,r} \times \sum_{j=1}^{\varkappa} C_{j,r} \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

2. *Timpul tehnologic al agregatului cu tambur rotativ*

Timpul tehnologic reprezintă timpul necesar desfășurării procesului fizic, chimic sau fizico-chimic din tambur. Calculul timpului tehnologic depinde de natura și de intensitatea procesului care are loc în tambur (calcinare, uscare, cristalizare, răcire etc.).

De exemplu, în cazul unui proces de uscare, prin realizarea unei suprafețe de contact maxime între material și agentul de uscare, se poate obține un timp tehnologic minim, deci o turație maximă și, în consecință, debit maxim. Timpul de reținere în tambur, într-un caz dat, se poate stabili atît teoretic, cît și experimental. Utilizarea *trasorilor* permite stabilirea timpului de reținere în tambur. Valoarea astfel obținută pentru t_r, este valabilă numai pentru condițiile experimentale în care a fost determinată; ea poate fi utilizată numai ca cifră orientativă, în alte cazuri. Relațiile empirice pentru timpul de reținere, dintre care o parte sînt redate în [1—3], sînt, de asemenea, valabile numai pentru materialul prelucrat și pentru condițiile în care s-a efectuat experimentarea.

În continuare se vor efectua calculul timpului de reținere, în cazul unui proces bazat pe transfer de căldură.

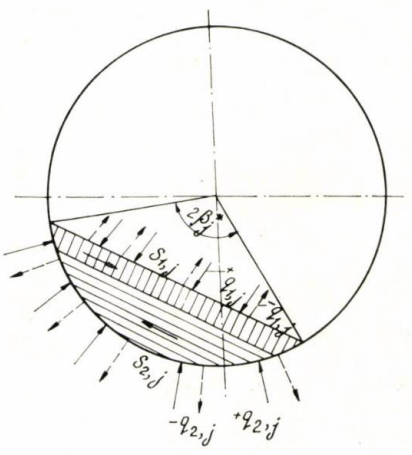


Fig. 3. Repartiția fluxurilor de căldură.

Timpul de reținere la curgerea unui fluid sau la deplasarea unui material, în condiții neizoterme în interiorul unei suprafețe mixte din punct de vedere termic [5], se determină cu relația:

$$t_r = \int_{T_0}^{Te} \frac{\rho(T) \times c_p(T) \times \mathrm{d}V}{\mathrm{d}[\Sigma Q_{ut}]} \mathrm{d}T \quad (21)$$

Se face ipoteza că într-o secțiune dată, temperatura materialului este constantă și independentă de poziția acestuia în raport cu suprafețele de transfer termic. Aceasta corespunde unei omogenizări perfecte a materialului. Pe baza acestei ipoteze rezultă că, în zona fizică j (fig. 3):

$$\left.\begin{aligned} \Sigma Q_{ut} &= q^*_{1,j} \times \Omega_j \times S_{1,j} \\ \Omega_j &= \left(1 + \frac{S_{2,j}}{S_{1,j}} \times \frac{q^*_{2,j}}{q^*_{1,j}}\right) \\ S_{1,j} &= 2R_j \times \sin \beta^*_j \times L_j; \\ S_{2,j} &= \frac{\beta^*_j}{90^\circ} \times \pi \times R_j \times L_j \\ q^*_{1,j} &= \pm q_{1,j} + q_{f,j} \\ q^*_{2,j} &= \pm q_{2,j} + q_{f,j} \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

În relațiile anterioare β^*_j se ia în grade, iar $q_{1,j}$ și $q_{2,j}$ se iau cu valori pozitive, atunci cînd suprafața corespunzătoare fluxului termic are o temperatură mai mare decît cea a materialului (se produce încălzirea materialului) și cu valori negative în caz contrar (are loc răcirea materialului). Volumul de material care preia căldura agentului de încălzire pe lungimea $\mathrm{d}L_j$ este:

$$dV = \bar{A}_j \times \mathrm{d}L_j = \frac{1}{2} R_j^2 (2\beta^*_j - \sin 2\beta^*_j)\, \mathrm{d}L \quad (23)$$

Din relațiile (21)—(23) se obține:

$$t_r = \frac{1}{4} \int_{T_0}^{Te} R \times \frac{2\beta^* - \sin 2\beta^*}{\sin \beta^*} \times \times \frac{\rho(T) \times c_p(T)}{\Omega \times q^*_1} \times \mathrm{d}T \quad (24)$$

Relația (24) nu poate fi integrată decît dacă se cunosc dependența fiecărei mărimi cuprinse în membrul drept, de temperatură, precum și curba de variație a temperaturii materialului în lungul tamburului. Pentru ușurința calculelor, fără a face o eroare sensibilă, se recurge la calculul pe increments a timpului tehnologic de reținere, cu relația:

$$t_r = \sum_{j=1}^{\varkappa} t_{r,j} = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{\varkappa} \left(\frac{2\beta^*_j - \sin 2\beta^*_j}{\sin \beta^*_j} \times \frac{R_j}{\Omega_j \times q^*_{1,j}}\right) \times \times \left(\int_{T_{j-1}}^{T_j} \rho \times c_p \times \mathrm{d}T\right)_j \quad (25)$$

care se obține din relația (24) și care este independentă de lungimea tamburului.

Deoarece timpul tehnologic este direct proporțional cu raza tamburului, rezultă că, în cazul proceselor caracterizate prin existența unei zone fizice, în care au loc transformări determinante pentru desfășurarea întregului proces, este util ca această zonă să

fie proiectată cu diametrul interior al tamburului relativ mic.

Deoarece t_r se micşorează o dată cu mărimea lui $q_{1,j}$ şi a lui Ω_j, rezultă că este util să se folosească circulaţia în contracurent şi să se asigure peretelui interior al tamburului rotativ o temperatură superioară (în cazul calcinatoarelor, de exemplu) sau inferioară (în cazul agregatelor folosite pentru răcire) faţă de temperatura materialului, după caz. Valoarea lui $q_{1,j}$ depinde şi de forma amenajărilor interioare din tambur [6].

II. Lungimea zonelor fizice

Lungimea totală a tamburului agregatului se împarte într-un număr de zone fizice, a căror lungime depinde de proprietăţile fizice ale materialului în zona corespunzătoare. Numărul zonelor fizice depinde de transformările prin care trece materialul prelucrat şi îndeosebi de variaţia, în raport cu parametrul variabil al procesului, a mărimilor fizice care caracterizează desfăşurarea procesului.

În cazul proceselor termice, zonele fizice sînt zone termice. Lungimea unei zone termice se determină cu relaţia [5]:

$$\frac{L_1}{\left(\frac{\int_{T_0}^{T_1} \rho\, c_p \cdot \mathrm{d}T}{\alpha}\right)_1} = \ldots = \frac{L_j}{\left(\frac{\int_{Tj-1}^{Tj} \rho \cdot c_p \cdot \mathrm{d}T}{\alpha}\right)_j} = \ldots = \frac{L_\varkappa}{\left(\frac{\int_{T\varkappa-1}^{T\varkappa} \rho \cdot c_p \cdot \mathrm{d}T}{\alpha}\right)_\varkappa} = \frac{L}{\sum_{j=1}^{\varkappa}\left(\frac{\int_{Tj-1}^{Tj} \rho \cdot c_p \cdot \mathrm{d}T}{\alpha}\right)_j} \tag{26}$$

unde $L = \sum_{j=1}^{\varkappa} L_j$

Dacă L_r este lungimea zonei de referinţă, atunci din (26):

$$L = L_r \times \frac{\sum_{j=1}^{\varkappa}\left(\frac{\int_{Tj-1}^{Tj} \rho \cdot c_p \cdot \mathrm{d}T}{\alpha}\right)_j}{\left(\frac{\int_{Tr-1}^{Tr} \rho \cdot c_p \cdot \mathrm{d}T}{\alpha_r}\right)} \tag{27}$$

III. Calculul turaţiei agregatului cu tambur rotativ

Pentru un agregat cu tambur rotativ, în cazul prelucrării unui anumit material, *timpul capabil* este dat de relaţia (14) sau (15). În cazul în care în tambur are loc un proces termic, *timpul tehnologic* necesar desfăşurării procesului rezultă din relaţia (25).

Pentru desfăşurarea în bune condiţii a procesului care are loc în tambur, este necesar ca timpul capabil al agregatului să fie egal cu timpul tehnologic corespunzător materialului şi procesului fizico-chimic ce are loc în tambur.

1. *Proces cu zonă fizică determinantă*

Dacă în lungul tamburului există o zonă fizică, în care au loc transformări (fizice, chimice) determinante pentru desfăşurarea procesului în ansamblu, atunci turaţia se calculează pe baza acestei zone — „cheie".

Turaţia necesară a tamburului se obţine din relaţia (14) sub forma:

$$n = K_j \times \frac{1 + k_{\omega,j}}{t_{r,j}} \times \frac{L_j}{D_j \times \mathrm{tg}\delta_j^*} \tag{28}$$

în care $t_{r,j}$ se ia conform relaţiei (25). Pentru aplicarea relaţiei (28) este necesar să se aleagă raportul L_j/D_j şi δ_j ale zonei de referinţă.

Pentru celelalte zone fizice, raportul L_j/D_j urmează să fie calculat pe baza relaţiei (28) şi a turaţiei determinate din condiţiile zonei de referinţă:

$$\frac{L_j}{D_j} = \frac{t_{r,j}}{n} \times \frac{\mathrm{tg}\,\delta_j^*}{k_j \times (1 + k_{\omega,j})} \tag{29}$$

Dacă L_r este lungimea aleasă pentru zona de referinţă, atunci în cazul proceselor termice se va calcula L_j din relaţiile (26). Din relaţia (29) se poate calcula apoi diametrul interior al tamburului D_j.

Dacă se adoptă ca soluţie constructivă un tambur cu diametrul interior constant, atunci din (26) şi (29) rezultă lungimea necesară zonei termice j:

$$L_j = T_{j,r} \times D = T_{j,m} \times D \times \frac{t_{r,r}}{n} \times \frac{\mathrm{tg}\,\delta_r^*}{K_r\,(1 + k_{\omega,r})} \tag{30}$$

în care $D = D_j = \text{const.}$, şi:

$$T_{j,r} = \frac{\int_{T_{j-1}}^{T_j} \rho \cdot c_p \cdot \mathrm{d}T}{\int_{T_{r-1}}^{T_r} \rho \cdot c_p \cdot \mathrm{d}T} \times \frac{\alpha_r}{\alpha_j}, \tag{31}$$

iar indicele r se referă la zona de referinţă L_r.

2. *Proces fără zonă fizică determinantă*

Dacă în desfăşurarea procesului care are loc în agregatul cu tambur rotativ nu există o zonă fizică determinantă pentru proces, atunci turaţia rezultă din relaţia:

$$n = \frac{\sum_{j=1}^{\varkappa} k_j \times (1 + k_{\omega,j}) \times \frac{L_j}{D_j \times \mathrm{tg}\,\delta_j^*}}{t_r} \tag{32}$$

sau din relaţia (28). În acest ultim caz, se alege în mod arbitrar o anumită zonă, ca zonă de referinţă.

IV. Calculul debitului

În general, pentru proiectarea procesului ce are loc în agregatul cu tambur rotativ, se alege o zonă de referinţă; turaţia se calculează cu relaţia (28), care în acest scop se scrie sub următoarea formă:

$$n = (1 + k_{\omega,r}) \times n' \tag{33}$$

unde:

$$n' = K_r \times \frac{L_r}{t_{r,r}} \times \frac{1}{D_r \times \mathrm{tg}\,\delta_r^*}. \tag{34}$$

Deoarece:

$$w_r = \frac{L_r}{t_{r,r}} \qquad (35)$$

iar:

$$\Pi_G = \rho_r \times A_r \times w_r$$

din (19), (34) și (35) se obține:

$$n' = \frac{8 \times K_r}{(2\beta_r - \sin 2\beta_r) \times \operatorname{tg} \delta_r^*} \times \frac{\Pi_G}{\rho_r \times D_r^3}. \qquad (36)$$

Pe baza debitului necesar și a celorlalte mărimi din relația (36), se calculează turația n'. Cu n' se evaluează coeficientul $k_{\omega,r}$ după care se obține n din relația (33).

Prin utilizarea relației (15) pentru timpul capabil al agregatului, se obține, cu totul analog, relația:

$$n = \frac{8 \times K_r'}{(2\beta_r - \sin 2\beta_r) \times \operatorname{tg} \delta_r^*} \times \frac{\Pi_G}{\rho_r \times D_r^3}. \qquad (37)$$

Din relațiile (33) și (36) și respectiv (37) se obțin ecuațiile corespunzătoare pentru debitul unui agregat cu tambur rotativ:

$$\Pi_G = \frac{(2\beta_r - \sin 2\beta_r) \cdot \operatorname{tg} \delta_r^*}{8 \times K_r \times (1 + k_{\omega,r})} \times \rho_r \times n \times D_r^3 \qquad (38)$$

și:

$$\Pi_G = \frac{(2\beta_r - \sin 2\beta_r) \cdot \operatorname{tg} \delta_r^*}{8 \times K_r'} \times \rho_r \times n \times D_r^3. \qquad (39)$$

În vederea aplicării practice a relației (38), într-o lucrare ulterioară se va stabili o relație corespunzătoare pentru coeficientul $k_{\omega,r}$. Deocamdată, în lipsa unei expresii pentru $k_{\omega,r}$, calculele se pot efectua cu relațiile (15), (37) și (39).

Trebuie observat că:

— debitul ce se calculează cu relațiile (38) și (39) este mai mare decît debitul real în cazul în care materialul și gazul din tambur circulă în contracurent și mai mic decît debitul real, în cazul în care materialul și gazul circulă în echicurent;

— dacă materialul alunecă în raport cu tamburul, atunci trebuie introdus un coeficient de corecție subunitar în membrul drept din relațiile (38) și (39);

— la tamburele rotative prevăzute cu șicane, relațiile (38) și (39) pot fi utilizate numai în urma introducerii unui factor care să țină seamă de influența formei șicanelor asupra debitului.

Pentru a ține seamă și de aceste efecte, debitul real Π_G^r se scrie sub forma:

$$\Pi_G^r = K_c \times \Pi_G \qquad (40)$$

în care Π_G se ia din relația (38) sau (39), iar K_c este un factor care cumulează efectele evidențiate.

Concluzii

1. Relațiile stabilite permit corelarea parametrilor procesului care are loc în agregatul cu tambur rotativ, cu proprietățile fizice ale materialului din tambur și cu dimensiunile tamburului.

2. Calculul timpului de reținere capabil al agregatului cu tambur rotativ și apoi calculul timpului tehnologic corespunzător procesului și materialului prelucrat au permis stabilirea relației pentru turația necesară a tamburului. A rezultat că timpul tehnologic este proporțional cu puterea întîi a diametrului tamburului, iar debitul este proporțional cu puterea a treia a diametrului. Pentru materialele termolabiale în preajma temperaturii de prelucrare, se pune problema găsirii optimului funcțional. Aceasta înseamnă că diametrul interior trebuie astfel ales, încît la temperatura dată timpul tehnologic să fie mai mic decît timpul de reținere admisibil, iar debitul să fie cît mai mare posibil.

3. Relațiile permit atît stabilirea turației sau debitului unui agregat cu tambur rotativ de dimensiuni cunoscute, cît și proiectarea dimensională și funcțională a unui agregat cu tambur rotativ, pentru un material, în cazul unui proces fizico-chimic dat.

NOTAȚII

A_j — aria secțiunii transversale a materialului, în zona fizică j a tamburului;
D, D_j — diametrul interior, respectiv diametrul interior al zonei fizice j a tamburului;
L — lungimea tamburului;
L_j, L_r — lungimea zonei fizice j, respectiv a zonei de referință;
Q_{ut} — cantitatea de căldură acumulată în unitatea de timp;
R_j — raza suprafeței interioare a tamburului în zona fizică j;
$S_{1,j}$ — aria suprafeței libere a materialului din tambur, în zona j;
$S_{2,j}$ — aria suprafeței materialului, în contact cu tamburul, în zona J;
T — temperatura;
V — volumul;
c_p — căldura specifică la presiune constantă;
h — înălțimea de ridicare a materialului;
n — turația tamburului;
$q_{1,j}$; q_{2j} — fluxul de căldură transmis prin aria $S_{1,j}$, respectiv $S_{2,j}$;
$q_{f,j}$ — fluxul de căldură echivalent, datorită frecării interne a materialului prelucrat, în zona j;
t_r — timpul de reținere;
$t_{r,j}$; $t_{r,r}$ — timpul de reținere în zona fizică j, respectiv în zona de referință r;
w_j — viteza materialului după axa tamburului;
ψ_t — unghiul frecării interne;
Π_G — debitul gravimetric;
α_j, α_r — coeficientul parțial de transfer de căldură în zona termică j, respectiv în zona de referință r;
β_j — unghiul la centru al segmentului de material care „urcă", în zona fizică j;
β_j^* — unghiul la centru al segmentului format din materialul care urcă și cel care coboară, în zona fizică j;
δ_j — înclinarea tamburului față de orizontală în zona fizică j;
ω — viteza unghiulară a tamburului;
ω_0 — viteza unghiulară a materialului în coborîre;
ρ — densitatea;
ρ_j, $\bar{\rho}_j$ — densitatea, respectiv densitatea medie a materialului, în zona fizică j.

Bibliografie

1. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, II, Ed. didactică și pedagogică, București, 1961, p. 5—14.
2. Domașnev, A. D. Utilaje pentru industria chimică, Ed. Tehnică-București, 1962, p. 494.
3. Kantorovici, Z. B. Mașinî himiceskoi promîșlennosti, I, Mașghiz, Moskva, 1957.
4. Gusev, Iu. I., Himiceskoe mașinostroienie, nr. 11, 1966, p. 24.
5. Jinescu, V. V. Studii și cercetări de chimie, **16**, nr. 4, 1968, p. 229.
6. Frey, H. Aufbereitungs — Technik, **9**, nr. 7, 1968, p. 331—338.

E. Winkler

ELEMENTE DE CALCUL RAPID PENTRU INSTALAȚII DE ARDERE CU GAZ METAN, ÎN CUPTOARELE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

În ansamblul său, industria chimică modernă cuprinde o varietate foarte mare de procedee tehnologice, necesitînd echipamente mult diferite între ele, în vederea alcătuirii instalațiilor. În consecință, vorbind despre cuptoare, care reprezintă obiectul acestei lucrări, ele cuprind, de asemenea, o largă diversitate de genuri constructive și de roluri funcționale. Făcînd, de exemplu o comparație cu cuptoarele din industria siderurgică, în această ramură se observă o cristalizare mult mai accentuată (la un număr mai restrîns) a tipurilor constructive și funcționale (cuptoare adînci, furnale, cuptoare Siemens-Martin etc.), ea avînd un număr de procese tehnologice de bază mult mai redus, decît în industria chimică.

Cuptoarele folosite în industria chimică au regimuri termice variate, în funcție de cazul dat. De aceea, poate mai mult decît în alte domenii se resimte necesitatea alegerii judicioase, pentru fiecare caz în parte, a regimului termic.

Din punctul de vedere al calculului termic, există desigur particularități ale fiecărui caz concret. Există totuși cel puțin două trăsături comune ale cuptoarelor din industria chimică (și nu numai din această ramură industrială), și anume: producerea de gaze fierbinți la temperatura cerută și cedarea unei părți din căldura acestora (căldura utilă) în scopuri tehnologice, cum sînt: încălzirea unui fluid, provocarea unei reacții chimice, calcinarea, arderea unor reziduuri etc.

În țara noastră, producerea gazelor fierbinți se face, în majoritatea cazurilor, prin arderea gazului metan, produsele arderii fiind apoi diluate cu un agent de răcire pînă la temperatura dorită.

Folosirea gazului natural în acest scop se datorește atît existenței unor zăcăminte bogate, cît și ușurinței de a arde un asemenea combustibil.

Cele două trăsături comune care au fost expuse duc la efectuarea, principial în același mod, a calculelor termice corespunzătoare, indiferent de genul constructiv și de rolul funcțional.

Aceste calcule constituie fundamentul pentru stabilirea parametrilor tehnologici (de funcționare), cît și al proiectării.

În această lucrare, se prezintă un mod de calcul de fond pentru cuptoare, pentru cazul general, ținînd seama de toți parametrii care pot interveni în diferite situații.

La stabilirea relațiilor de calcul trebuie să se pornească, desigur, de la legile de conservare a masei și a energiei. La arderea gazului metan, reacția:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

arată că, după ardere, se obține același număr de molecule, respectiv, în virtutea legii lui Avogadro, același volum. În consecință, „bilanțul de materiale" pentru producerea a 1 Nm^3 de gaze de ardere se poate scrie sub forma arătată în expresia (2) (fig. 1):

$$r_c + r_p + r_d = r_{gt} + \Delta r_p + r_d = 1, \qquad (2)$$

unde r_c, r_p și r_d reprezintă părțile de volum al combustibilului, al aerului primar și al agentului de diluție. Prin agent de diluție se poate înțelege aer secundar, azot, gaze de ardere recirculate, eventual și alte gaze.

În ecuația (2) termenul r_{gt} reprezintă partea de volum a gazelor de ardere provenite din raportul stoichiometric, iar Δr_p — excesul de comburant ce a fost introdus în arzător (exces de aer primar).

În continuare se trec în revistă formulele reprezentînd raporturile cantitative dintre diferitele părți de volum, dar puse sub o formă convenabilă tratării cazului general al arderii.

Coeficientul de exces de aer la arzător:

$$\lambda = \frac{r_p}{9{,}52 \cdot r_c}. \qquad (3)$$

Factorul de diluție al gazelor de ardere:

$$\alpha = \frac{r_p + r_d}{\frac{r_p}{\lambda}} \qquad (4)$$

sau:

$$r_d = 9{,}52\,(\alpha - \lambda) r_c. \qquad (5)$$

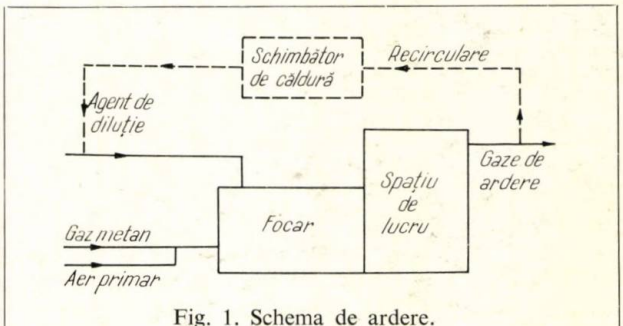


Fig. 1. Schema de ardere.

De asemenea:

$$r_{gt} = 10{,}52 \cdot r_c ; \tag{6}$$

$$\Delta r_p = 9{,}52\ (\lambda - 1)\ r_c ; \tag{7}$$

$$r_c = \frac{1}{1 + 9{,}52\,\alpha} . \tag{8}$$

În ecuația generală a conservării energiei, aplicată pentru arderea în cuptoarele obișnuite, este necesar să se păstreze numai termenii referitori la energia chimică a combustibilului, la conținutul de căldură al gazelor și la pierderile de căldură prin pereți.

Energia cinetică a gazelor în mișcare este compensată de ventilator sau coș, iar lucrul mecanic de dislocare (termenul $\gamma_g \cdot z$) este, de obicei, neglijabil.

Astfel, ecuația conservării energiei capătă forma:

$$\begin{aligned}(i_c + P_{ci})\, r_c + r_p \cdot i_{p0} + r_d \cdot i_{d0} = \\ = i_{gt} \cdot r_{gt} + i_p \cdot \Delta r_p + i_d \cdot r_d \equiv i_{gi}.\end{aligned} \tag{9}$$

în care:

i reprezintă entalpiile gazelor componente, indicii lor având aceeași semnificație ca la notarea părților de volum.

P_{ci} — puterea calorifică inferioară a combustibilului.

Entalpiile din membrul I al ecuației corespund temperaturilor cu care intră gazele respective în cuptor, cu sau fără preîncălzire, iar entalpiile din membrul II corespund temperaturii dorite după diluarea gazelor de ardere.

În ecuația (9) s-a neglijat și termenul corespunzător pierderilor prin pereți, corecția făcîndu-se la urmă prin corectarea randamentului.

Pentru ușurarea tehnicii de calcul, se mai introduce un parametru, și anume factorul de bază al diluției, notat cu α_0. Acest factor corespunde cazului cînd entalpiile gazelor ce intră în cuptor sînt nule, respectiv:

$$i_c = i_{p0} = i_{d0} = 0. \tag{10}$$

Pornind de la relațiile (9) și (10) și ținîndu-se seama, de asemenea, de formulele (3), (5), (6) și (7), avînd în acest caz $\alpha = \alpha_0$, se obține relația:

$$\alpha_0 = \lambda + \frac{P_{ci} - 10{,}52 \cdot i_{gt} - (\lambda - 1)\, 9{,}52 \cdot i_p}{9{,}52 \cdot i_d} . \tag{11}$$

Pentru cazul particular cînd agentul de diluție este aer, deci avînd:

$$i_d = i_p , \tag{12}$$

valoarea lui α_0 nu depinde de coeficientul de exces λ. Într-adevăr, pe baza relațiilor (11) și (12), rezultă:

$$\alpha_{0a} = 1 + \frac{P_{ci} - 10{,}52 \cdot i_{gt}}{9{,}52 \cdot i_p} . \tag{13}$$

Funcția (13) este reprezentată grafic în figura 2' semnificația parametrilor fiind:

α_{0a} — factorul de bază al diluției cu aer;

t_{gi} — temperatura gazelor de ardere diluate;

t_a — temperatura teoretică de ardere a gazului metan.

Pentru cazul cînd agentul de diluție nu este aer, avînd deci:

$$i_d \neq i_p , \tag{14}$$

factorul de bază al diluției depinde de coeficientul de exces λ și este necesar să se aducă corecția corespunzătoare.

Se introduce un factor de corecție al entalpiei agentului de diluție față de cea a aerului uscat:

$$f = \frac{i_d}{i_p} . \tag{15}$$

S-au calculat valorile factorului f' pentru aer umed, azot și gaze de ardere pentru diferiți factori de diluție α, acestea fiind gazele ce se utilizează curent pentru diluție sau recirculare. Valorile rezultate sînt reprezentate grafic în figura 3.

Pentru a pune în evidență, în vederea calculului, influența factorului de corecție și pentru a obține o relație simplă, se pornește de la expresiile (15), (13) și (11), rezultînd forma:

$$\alpha_0 - \lambda = \frac{\alpha_{0a} - \lambda}{f} . \tag{16}$$

Coeficientul λ fiind specific fiecărui tip de arzător folosit, cu ajutorul formulei (16) și al graficelor din figurile 2 și 3, se poate calcula valoarea factorului de bază al diluției α_0.

Dacă agentul de diluție nu este aer, iar aerul primar este umed, factorul de corecție din relația (16) se poate calcula ca raportul dintre factorul agentului de diluție respectiv, și cel al aerului umed.

Odată asigurată posibilitatea determinării factorului de bază al diluției α_0, se poate trata cu ușurință cazul general al arderii.

În acest scop se pornește din nou de la ecuațiile (2) și (9), folosind formulele (3), (5), (6), (7) și (11) pentru transformări succesive și neparticularizînd

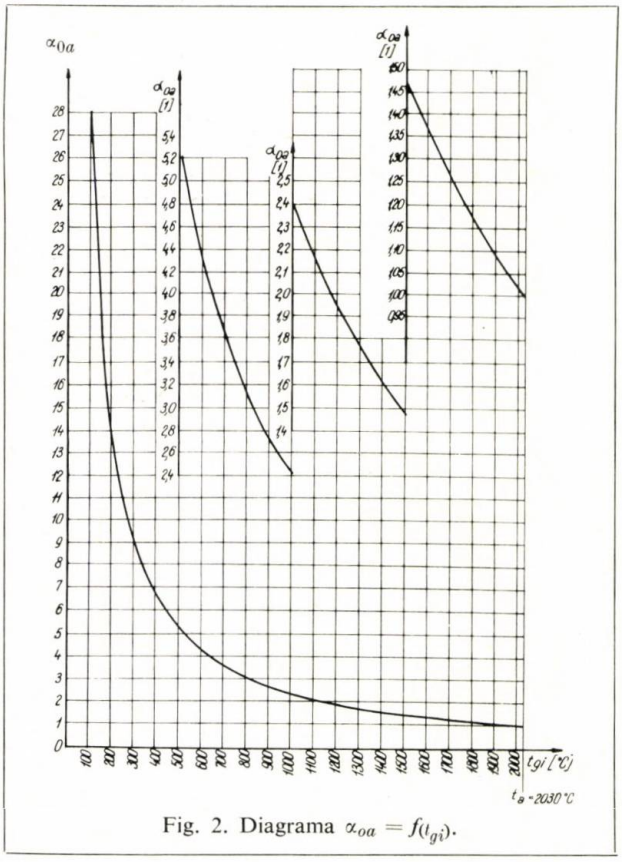


Fig. 2. Diagrama $\alpha_{oa} = f(t_{gi})$.

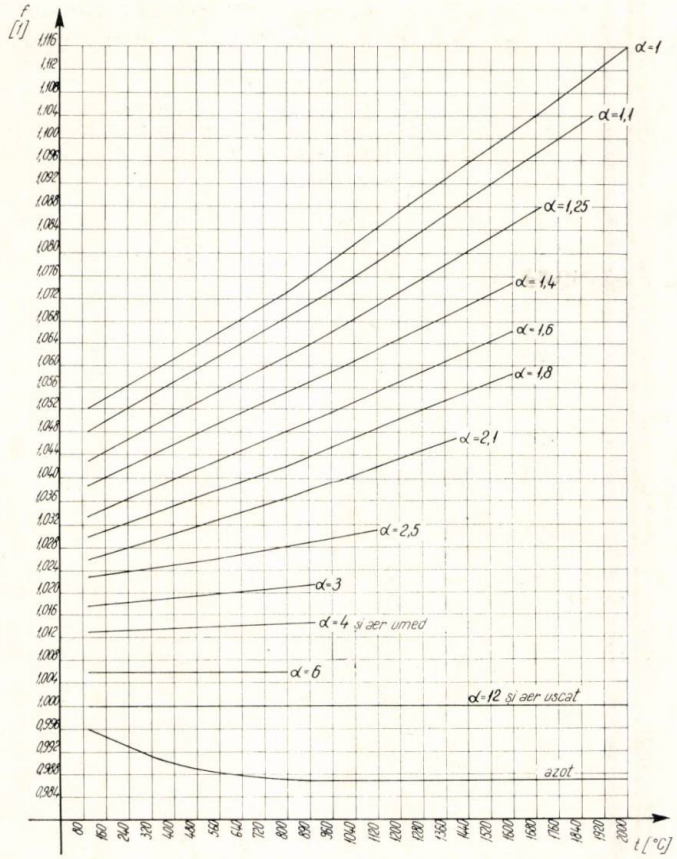


Fig. 3. Factori de corecție pentru entalpiile diferiților agenți de diluție (gaze de ardere ale gazului metan la diferiți factori de diluție „α", azot și aer umed).

valoarea nici unui parametru. Astfel, se obține următoarea relație de calcul pentru factorul de diluție.

$$\alpha = \alpha_0 \frac{i_d}{i_d - i_{d0}} + \lambda \frac{i_{p0} - i_{d0}}{i_d - i_{d0}} + \frac{i_c}{9{,}52\,(i_d - i_{d0})}. \qquad (17)$$

Expresia (17) mai poate fi pusă sub următoarea formă:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1 - \frac{i_{d0}}{i_d}} + \lambda \frac{\frac{i_{p0}}{i_d} - \frac{i_{d0}}{i_d}}{1 - \frac{i_{d0}}{i_d}} + \frac{1}{9{,}52} \cdot \frac{i_c}{i_d} \cdot \frac{1}{1 - \frac{i_{d0}}{i_d}}. \qquad (18)$$

După cum se vede, forma (18) este foarte comodă pentru studierea și calcularea diferitelor efecte asupra factorului de diluție. Primul termen al membrului II al ecuației (18) oglindește efectul principal al gradului de preîncălzire al agentului de diluție. Al doilea termen cuprinde efectul corelației dintre entalpiile aerului primar și al agentului de diluție, iar cel de-al treilea, efectul preîncălzirii combustibilului.

S-a considerat practic a se reprezenta grafic fiecare din acești termeni în parte, pentru a ajunge mai ușor la diferitele cazuri particulare, cît și pentru simplificarea tehnicii de calcul. În acest mod, se ajunge a se determina cel mult trei valori din trei grafice, după care să se aplice formula:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot D + \lambda \cdot R + C. \qquad (19)$$

Parametrii D, R și C înlocuiesc funcțiile respective din expresia (18), avînd rolul unor coeficienți de corecție.

Reprezentările grafice ale funcțiilor D, R și C sînt cuprinse în figurile 4, 5 și 6.

După cum se vede, pentru a determina valoarea lui α în cazul general, mai întîi se calculează valoarea factorului de bază α_0 după care, în baza rapoartelor adimensionale (i_{d0}/i_d), (i_{p0}/i_d) și (i_c/i_d) ale cazului concret dat, se determină valorile D, R și C cu ajutorul diagramelor din figurile 4, 5 și 6, după care se aplică formula (19).

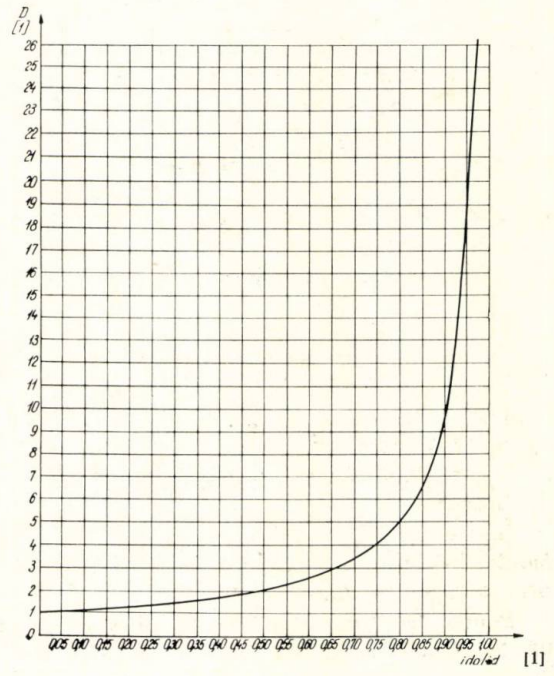


Fig. 4. Efectul preîncălzirii agentului de diluție.

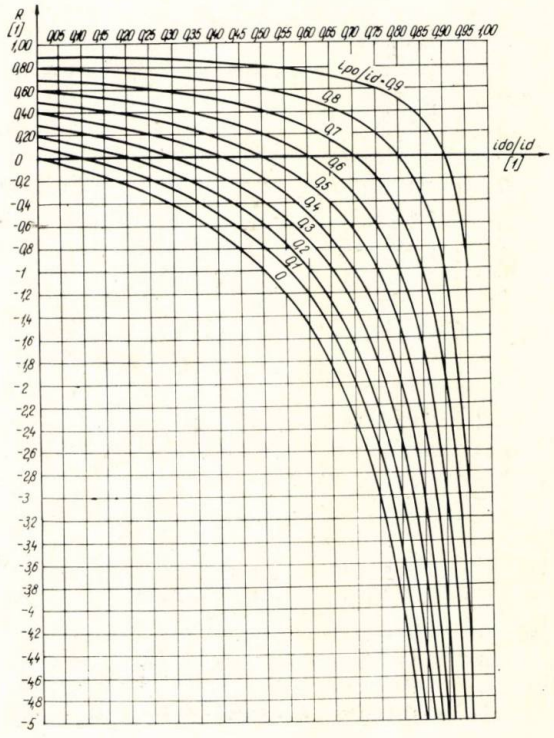


Fig. 5. Efectul corelației dintre gradele de preîncălzire ale aerului primar și al agentului de diluție.

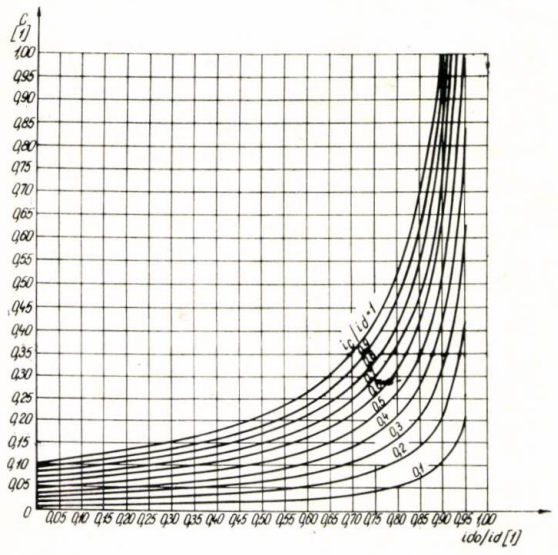


Fig. 6. Efectul preîncălzirii combustibilului.

Este de menționat faptul că preîncălzirea combustibilului (raportul i_c/i_d) are un efect minor asupra factorului de diluție α, efectul principal datorîndu-se funcției D, adică preîncălzirii agentului de diluție.

Efectul funcției R poate fi variat, trebuind a se analiza de la caz la caz. Se reține totuși ideea că, pentru a nu se ajunge la valori negative ale funcției R, este necesar a se satisface condiția indicată în expresia:

$$i_{do} \leqslant i_{po} < i_d. \tag{20}$$

Se arată totodată că, din considerente practice, nu s-au trasat curbele:

$$\alpha = F(t_g, \lambda), \tag{21}$$

făcîndu-se doar corectarea, în fiecare caz concret, a valorii lui α_{0a}, respectiv a lui α_0, pentru a nu se ajunge la un număr prea mare de curbe, grupate pe mai multe familii.

Pentru anumite cazuri, cînd această reprezentare este necesară, ea este desigur posibilă, putînd determina, de asemenea, pentru cazul dat, temperatura teoretică de ardere în focar la excesul de aer (λ—1), intersectînd curba respectivă cu dreapta:

$$\alpha = \lambda = const \tag{22}$$

Intersectînd însă curba cu dreapta:

$$\alpha = \lambda = 1, \tag{23}$$

se obține temperatura teoretică de ardere fără exces de aer. Aceasta este o caracteristică de bază a combustibilului (fig. 2), pentru:

$$\alpha = \alpha_{0a} = \lambda = 1. \tag{24}$$

Avînd factorul de diluție α definitiv determinat în cazul dat, cu ajutorul relației (8) se poate determina partea de volum a combustibilului. Formula (8) este reprezentată grafic în figura 7, de unde rezultă o valoare maximă posibilă de 0,095 și se oglindește scăderea relativă a consumului de combustibil cu creșterea lui α. Este, deci, posibilă punerea rapidă în evidență a scăderii consumului de combustibil în funcție de mărimea gradului de preîncălzire.

Cu ajutorul formulelor (3) și (5) se pot apocalcula raporturile (r_p/r_c) și (r_d/r_c) necesare la determinarea debitelor în valoare absolută.

Stabilirea unui consum cît mai redus de combustibil se obține totodată prin realizarea unui randament cît mai ridicat. Elementul principal al acestuia este randamentul termic (sau randamentul tehnologic) η_{it}. Gazele fierbinți produse și diluate la factorul α trebuie să cedeze cantitatea de căldură utilă Q_u în spațiul de lucru (fig. 1). Deci se poate scrie:

$$Q_u = V_g\,(i_{gi} - i_{ge}). \tag{25}$$

Deoarece randamentul termic are definiția:

$$\eta_{it} = \frac{i_{gi} - i_{ge}}{i_{gi}}, \tag{26}$$

iar randamentul arderii se exprimă prin relația:

$$100 \cdot \eta_{ia} = 100 - (q_3 + q_4), \ [\%] \tag{27}$$

unde:

q_3 reprezintă pierderile de căldură prin ardere chimic incompletă, %;

q_4 — pierderile de căldură prin ardere mecanic incompletă, %,

dar trebuind să se țină seama și de pierderile prin pereți:

$$\eta_{ip} = \frac{Q_p}{V_g \cdot i_{gi}}, \tag{28}$$

și eventual de randamentul pirometric $\eta_{i\pi}$, relația căldurii utile devine:

$$Q_u = V_g \cdot i_{gi} \cdot \eta_i, \tag{29}$$

unde:

$$\eta_i = \eta_{it} \cdot \eta_{ip} \cdot \eta_{ia} \cdot \eta_{i\pi}. \tag{30}$$

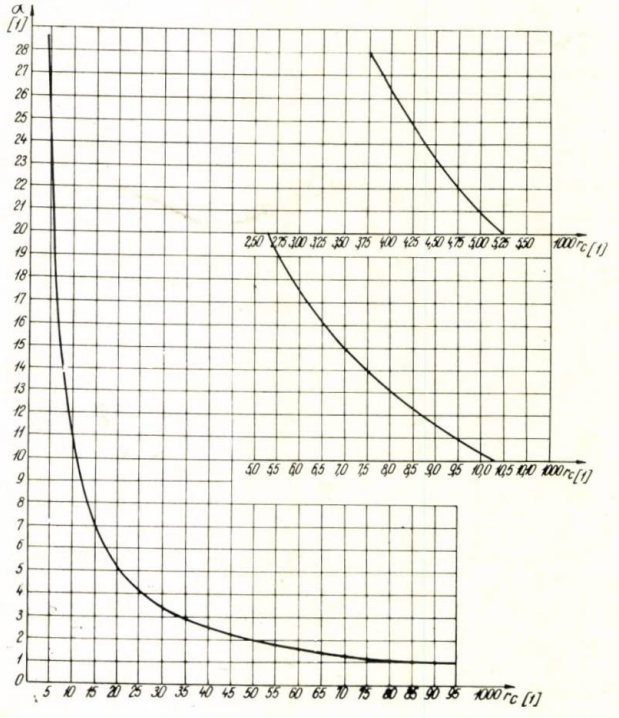


Fig. 7. Partea de volum a gazului metan în funcție de factorul de diluție.

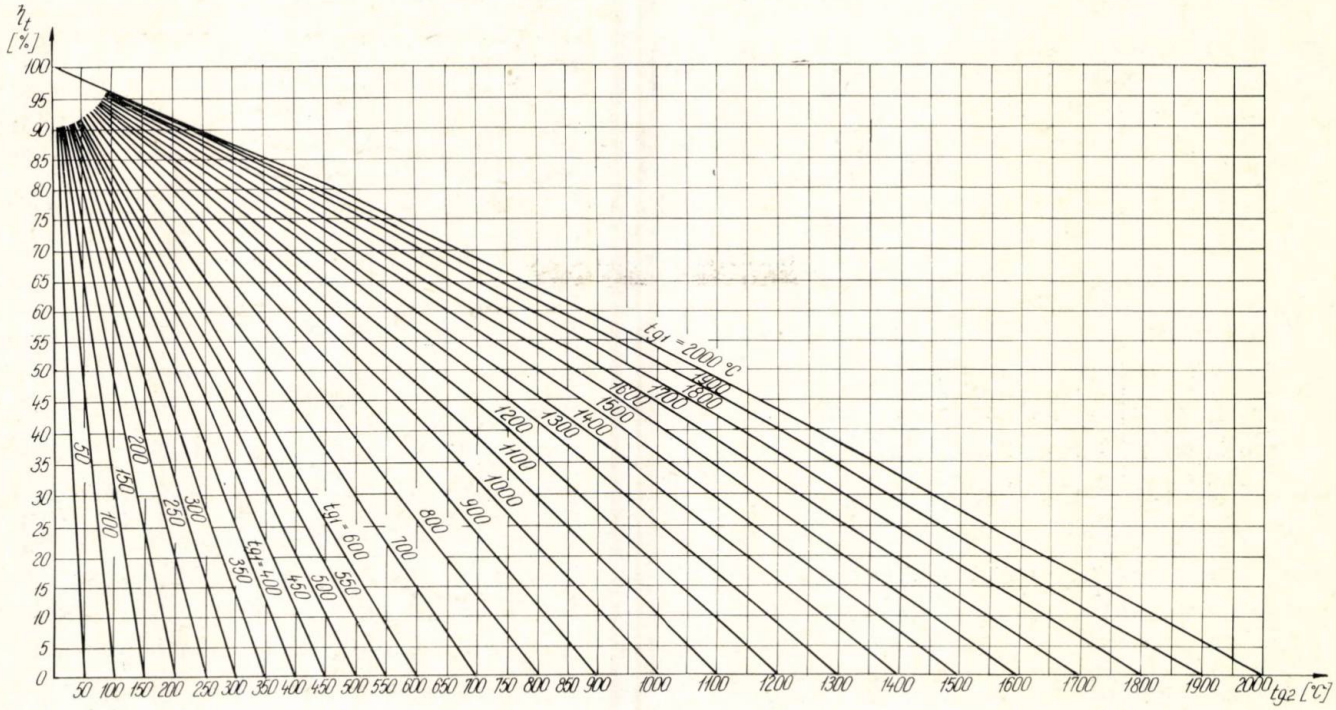


Fig. 8. Randamentul termic al cuptorului în funcție de regimul temperaturilor.

Pe baza relației (8) se poate scrie:

$$\frac{r_c}{1} = \frac{V_c}{V_g} = \frac{1}{1 + 9{,}52 \cdot \alpha}, \tag{31}$$

iar entalpia gazelor de ardere raportată la metrul cub de gaz metan ars, se poate calcula cu ajutorul formulei:

$$I_{gi} = i_{gi}\,(1 + 9{,}52 \cdot \alpha). \tag{32}$$

Din relațiile (29), (31) și (32) se deduce:

$$V_c = \frac{Q_u}{I_{gi} \cdot \eta_i}. \tag{33}$$

Dacă entalpia specifică I_{gi} se obține din diagrama $I-t$ a gazului metan sau din relațiile (9) și (32), iar randamentele η_p, η_α și η_π depind de construcția cuptorului, respectiv a instalației de ardere, este necesar totuși să se studieze η_{it} în funcție de regimul termic.

Regimul termic în spațiul de lucru al cuptorului depinde de mai mulți factori, dintre care se amintesc:

— temperatura necesară din punct de vedere tehnologic;

— temperatura permisă în funcție de materialul de construcție ales.

Pentru a se putea alege într-un mod cît mai judicios randamentul tehnologic, deci regimul termic, se dă diagrama din figura 8, care reprezintă o familie de curbe $\eta_{it} = \eta_{it}\,(t_{ge})$, parametrul fiind $t_{gi} = \psi\,(\alpha)$. În această diagramă t_{gi} reprezintă temperatura gazelor diluate la intrarea în spațiul de lucru al cuptorului, iar t_{ge} — temperatura gazelor la ieșire.

Se precizează că folosirea diagramei $I - t$ a gazului metan este posibilă numai pentru cazul cînd agentul de diluție este aer. În caz contrar, entalpia se calculează cu ajutorul expresiilor (9) și (32).

Concluzii

Elementele de calcul expuse în prezentul material oferă un instrument comod pentru efectuarea într-un timp scurt a calculelor de bază la un cuptor sau de a obține ușor un regim termic optim. Posibilitatea care, de asemenea, se oferă pentru calculul rapid, în cazul preîncălzirii fluidelor care intră în cuptor sau în cazul recirculării gazelor de ardere, face ca să se poată studia cu un efort minim avantajele aplicării unei asemenea soluții într-un caz dat.

Formulele din această lucrare se pot utiliza pentru calculele practice, combinat cu graficele din figurile 2, 3, 4, 5, 6, 7 și 8. Presupunînd în primă aproximație $\eta_i \cong \eta_{it}$, pentru obținerea unor rezultate cît mai precise, este necesar să se efectueze eventual cîteva iterații, obișnuite în calculele termotehnice.

Depășirea dificultăților legate de efectuarea unui mare volum de calcule de încercare la întocmirea unei scheme tehnologice sau pentru jalonarea proiectării unui cuptor va duce, după cum se speră, la ridicarea nivelului muncii de concepție în acest domeniu.

Un aspect nu mai puțin important poate fi întîlnit în domeniul exploatării instalațiilor tehnologice, respectiv a cuptoarelor, și anume în cazul în care se impune verificarea sau reevaluarea acestora din punctul de vedere al corelării parametrilor de funcționare. Și în acest caz pot fi utilizate elementele de calcul expuse din această lucrare.

Bibliografie

1. Pănoiu, N. și colab. Instalații de ardere. Editura tehnică, București, 1968.
2. Ghia, V. V. Recirculația gazelor la cuptoare. Editura Academiei R.S.R., București, 1968.
3. Munteanu, Gh. Instalații interioare de gaze combustibile. Editura tehnică, București, 1959.
4. Aldea, M. și colab. Cazane de abur și recipiente sub presiune. Îndrumător. Editura tehnică, București, 1964.
5. Niepenberg, H. „Erdgas. Verbrennung — Brenneinrichtungen — Einsatzmöglichkeiten. 2. Auflage. Sonderdruck aus Jahrbuch- Oel + Gas, Oberhausen, 1963/64.
6. Arseev, A. V. Sjiganie promîşlennîh gazov. Metodî i priborî. Metalurghizdat, Moskva, 1952.
7. Gurbici, A. M. și colab. Teplovoi rasciot kotelnîh agregatov. Normativnîi metod. Gosenergoizdat, Moskva, 1957.

REVISTA DE CHIMIE ANALITICĂ

Supliment al revistei de Chimie

Începînd din ianuarie 1971, va apare trimestrial ,,Revista de chimie analitică'', ca supliment al Revistei de chimie. Ţinînd seama de numărul mare de chimişti analişti care activează în cele mai diverse sectoare de activitate productivă şi de cercetare, această nouă publicaţie îşi propune să devină un instrument de antrenare şi stimulare a cercetării proprii fundamentale şi aplicative în domeniul chimiei analitice.

În coloanele revistei se vor publica lucrări originale, metode noi de separare, identificare şi determinare, construcţii de aparate, procedee noi de analiză rapidă continuă şi automată, articole de sinteză bazate pe literatura la zi, informaţii, recenzii, indicaţii bibliografice, reclame.

Materialele care urmează a fi publicate, vor fi trimise pe adresa redacţiei: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, Bucureşti cu menţiunea ,,pentru revista de chimie analitică''.

Costul unui abonament anual pentru instituţii, este de 100 lei şi se poate depune în contul virament nr. 640 301 14, BNRSR Filiala sectorului I Bucureşti sau la sediul redacţiei.

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE ANALITICĂ

Unul din domeniile de strictă specialitate care s-a dezvoltat foarte mult în ultimii ani o dată cu dezvoltarea industriei în general şi în special a industriei chimice, este chimia analitică.

Tematica Revistei de chimie analitică urmăreşte să cuprindă probleme care interesează cercetarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea produselor, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

1. Probleme de cercetare fundamentală şi aplicativă.

Lucrări care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a fenomenelor şi tehnicilor de bază, metode moderne care pot îmbunătăţi sau înlocui actualele metode aplicate în controlul tehnologic pentru cunoaşterea şi controlul proceselor ce se petrec în diferite faze catalitice de prelucrare a hidrocarburilor lichide şi gazoase, de prelucrare a minereurilor sau de finisare a produselor, mecanisme ale unor procese de sinteză organică de bază sau sinteză fină, cercetări de analiză spectrală, electrochimie, metode magnetice, de raze X, metode de separare, de interpretare statistică etc.

2. Lucrări de sinteză bazate pe studiul literaturii de specialitate, atît în domeniul teoretic, cît şi cel aplicativ.

3. Informaţii şi anunţuri referitoare la manifestări de chimie analitică interne şi internaţionale.

4. Recenzii de cărţi şi articole de specialitate, informaţii bibliografice.

5. Reclame privind reactivi, tehnică de lucru, aparatură de laborator.

Revista se adresează specialiştilor de chimie analitică care activează aproape în toate domeniile ştiinţelor tehnice, avînd acelaşi obiectiv şi cîmp de activitate, metode moderne de analize chimice şi fizico-chimice.

D. Grigoriu şi M. Bogdan

CONTRIBUŢII LA CALCULUL CĂLDURILOR PARŢIAL MOLARE DE AMESTECARE, LA DILUŢIE INFINITĂ

La evaluarea comparativă a diferiţilor solvenţi utilizabili în unele procese de separare, precum şi la alegerea condiţiilor proprii procedeului în speţă, trebuie să se ţină seama de cunoaşterea unor mărimi termodinamice cum ar fi coeficienţii de activitate şi funcţiile de exces, şi anume: căldura de amestecare, energia liberă şi entropia. În comparaţiile şi calculele iniţiale, situaţia este mult uşurată prin folosirea mărimilor menţionate la diluţie infinită.

În lucrările anterioare [1, 2, 3], privind unele aspecte termodinamice ale procesului de separare cu solvenţi selectivi al alchilaromatelor, autorii au arătat că la extracţia cu doi solvenţi parţial miscibili sau nemiscibili la diluţie infinită, rezultă un increment termic pe atom de carbon din catenă $\overline{\Delta h}^0$, la transferul componenţilor din soluţia de extract în aceea de rafinat, a cărui expresie este:

$$\overline{\Delta h}^0 = (\overline{\Delta H}^0_{n+1,s} - \overline{\Delta H}^0_{n+1,S}) - (\overline{\Delta H}^0_{n,s} - \overline{\Delta H}^0_{n,S}) \ldots \quad (1)$$

în care:

$\overline{\Delta H}^0_{n+1}$ şi $\overline{\Delta H}^0_n$ reprezintă căldurile parţial molare de amestecare ale componenţilor din aceeaşi serie omologă de hidrocarburi cu $n+1$ şi respectiv n atomi de carbon, la diluţie infinită în solventul principal S şi cel secundar s.

Incrementul termic $\overline{\Delta h}^0$ are aceeaşi valoare pentru seria omologă a hidrocarburilor parafinice şi aromatice (alchilbenzenice, alchilnaftalenice etc.) şi se poate calcula conform relaţiei [1, 2, 3]:

$$\log \frac{\sigma^0_{T_2}}{\sigma^0_{T_1}} = \frac{\overline{\Delta h}^0}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdots \quad (2)$$

în care:

$\sigma^0_{T_1}$ şi $\sigma^0_{T_2}$ reprezintă selectivităţile de serie la diluţie infinită pentru separarea a doi termeni diferenţiaţi cu un atom de carbon din aceeaşi serie omologă, la temperaturile T_1, respectiv T_2.

Selectivitatea de serie, la diluţie infinită, se calculează din ecuaţia (1, 2, 3):

$$\log \sigma^0_{T_1} = \log \left(\frac{m^0_{n+1}}{m^0_n}\right)_{T_1} \cdots \quad (3)$$

în care:

m^0_{n+1} şi m^0_n reprezintă coeficienţii de distribuţie la temperatura T_1 ai hidrocarburilor respective, la diluţie infinită în solvenţi consideraţi şi se definesc prin relaţii de forma:

$$m^0_n = \frac{\gamma^0_{n,s}}{\gamma^0_{n,S}} \cdots \quad (4)$$

în care:

$\gamma^0_{n,s}$ şi $\gamma^0_{n,S}$ reprezintă coeficienţii de activitate ai hidrocarburii n, la diluţie infinită în solvenţii s şi respectiv S.

Aşa cum s-a arătat, $\overline{\Delta h}^0$ pentru seria omologă a hidrocarburilor parafinice şi aromatice are aceeaşi valoare şi se poate calcula cunoscînd γ^0 a numai două hidrocarburi (din aceeaşi serie omologă) la diluţie infinită în perechea de solvenţi care interesează, la două temperaturi.

Din ecuaţia (1) rezultă că dacă se cunoaşte valoarea $\overline{\Delta h}^0$ şi trei din căldurile parţial molare care intervin în relaţie, se poate calcula cea de a patra valoare. Aceasta înseamnă că în măsura în care se cunoaşte $\overline{\Delta h}^0$ şi $\overline{\Delta H}^0$ pentru primii termeni din seriile omologe respective, se poate calcula $\overline{\Delta H}^0$ pentru oricare alt termen.

În acest mod, printr-un număr minim de determinări experimentale, se pot calcula unele mărimi termodinamice pentru termenii diferitelor serii omologe, mărimi care, aşa cum s-a menţionat, pot fi utile în examinarea proceselor de separare care interesează.

Pentru a putea cunoaşte exactitatea valorilor $\overline{\Delta H}^0$, respectiv diferenţa căldurilor parţial molare într-un solvent dat la diluţie infinită, pentru termenii unei serii omologe diferenţiaţi printr-un atom de carbon, calculaţi cu ajutorul incrementului termic $\overline{\Delta h}^0$, în lucrare se prezintă aceste cifre în comparaţie cu cele obţinute din variaţia coeficienţilor de activitate cu temperatura (metodă uzuală de calcul), conform ecuaţiei:

$$\frac{\mathrm{d} \log \gamma^0}{\mathrm{d}\,(1/T)} = \frac{\overline{\Delta H}^0}{2{,}3\,R} \cdots \quad (5)$$

În acest scop în tabela 1 sînt redaţi coeficienţii de activitate ai unor hidrocarburi la diluţie infinită, în heptan, dimetilformamidă, furfurol, sulfolan şi caprolactamă. Valorile respective au fost preluate din literatura de specialitate ca date experimentale [7], sau au fost calculate după metoda Pierotti [6] şi

Tabela 1

COEFICIENȚI DE ACTIVITATE AI UNOR HIDROCARBURI LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

	Hidrocarbura	Temperatura, °C	SOLVENTUL								
			Heptan		Dimetilformamida	Furfurol		Dietilenglicol		Sulfolan	Caprolactama
			[6]	[9]	[9]	[6]	[9]	[7]	[6]	[7]	[7]
Parafine	Hexan	25	1	1	20,9	30	25,4	107	104	66,6/30°C	11,4/75°C
		60	1	1	14,4	16,7/70°C	17,5	61,3	57,8/70°C	51,2/50°C	10,5/85°C
	Heptan	25	1	1	26,1	37	32,4	121	161,5	70,1/30°C	11,6/75°C
		60	1	1	17,3	20/70°C	21,2	68,1	85,2/70°C	53,9/50°C	10,8/85°C
	Octan	25	1	1	—	46	—	140	248	74,5/30°C	12,3/75°C
		60	1	1	—	23,9/70°C	—	76,9	125,5/70°C	55,1/50°C	11,3/85°C
Naftene	Metilciclopentan	25	—	—	—	—	—	62,1	—	33,1/30°C	6,6/75°C
		60	—	—	—	—	—	38,7	—	26,9/50°C	6,3/85°C
	Ciclohexan	25	—	—	11,3	—	—	52,6	—	27,0/30°C	5,7/75°C
		60	—	—	8,2	—	—	32,5	—	21,9/50°C	5,4/85°C
	Metilciclohexan	25	—	—	16,7	—	—	71,4	—	37,2/30°C	6,8/75°C
		60	—	—	11,6	—	—	43,3	—	30,1/50°C	6,5/85°C
Aromatice	Benzen	25	1,24	1,42	2,97	2,74	2,4	6,3	7,0	2,1/30°C	1,50/75°C
		60	1,12	1,32	2,56	1,86/70°C	2,17	6,2	5,99/70°C	20,5/50°C	1,48/85°C
	Toluen	25	1,48	1,43	3,29	4,05	2,74	9,0	12,9	2,8/30°C	1,86/75°C
		60	1,30	1,35	2,67	2,56/70°C	2,45	8,8	10,2/70°C	2,75/50°C	1,84/85°C
	Xileni	25	1,63	1,52	—	5,45	—	—	21,7	—	—
		60	1,41	—	—	3,27/70°C	—	—	16,1/70°C	—	—

W e i m a r [9]. Se precizează că în cazul hidrocarburilor, metoda Weimar duce la aceleași rezultate ca aceea a lui H e l p i n s t i l l [4]*. S-a recurs și la valorile calculate a unor coeficienți de activitate, deoarece, pentru unii solvenți nu s-au găsit date experimentale. În plus, în acest mod se obțin informații despre concordanța unor mărimi deduse din datele experimentale și din cele calculate. În consecință în prima parte a lucrării se va insista asupra comparației dintre datele experimentale și cele calculate, iar în partea a doua se vor prezenta valorile obținute conform ecuațiilor (1) și (5).

În ceea ce privește coeficienții de activitate în solvenți polari (tabelele 1 și 3), se observă că aceștia cresc cu mărirea numărului de atomi de carbon din moleculă, la toate seriile omologe de hidrocarburi analizate (parafine, naftene și aromatice), la diluție infinită. În solvenți nepolari (heptan) se constată, de asemenea, o creștere a coeficientului de activitate la alchilbenzeni în timp ce hidrocarburile parafinice arată practic aceeași valoare (1). La același număr de atomi de carbon în moleculă, γ° crește în ordinea: hidrocarburii aromatice, olefine, naftene și parafine.

În general γ° obținut prin cele două metode de calcul menționate [6, 9], precum și valorile experimentale [7] sînt în concordanță satisfăcătoare în unele cazuri, în alte cazuri apar însă diferențe sensibile. Astfel, îndeosebi în cazul dietilenglicolului, valorile γ° ale heptanului și octanului, calculate după metoda Pierotti, sînt mai mari decît cele experimentale [7].

Mărimile termodinamice de exces sînt redate în tabela 2. Pentru a putea compara aceste mărimi cu cele obținute în cazul olefinelor, în tabela 3 sînt redate și valorile pentru pentenă în dimetilformamidă. Valoarea căldurii de amestecare parțial molare la diluție infinită s-a calculat pentru intervalul de temperaturi considerat conform ecuației (5), iar energia liberă parțial molară de exces și entropia parțial molară de exces, ambele la diluție infinită, la temperatura medie a limitelor avute în vedere, pe baza relațiilor:

$$\overline{\Delta F}^{0E} = 2{,}3\ RT \log \gamma^0 \qquad (6)$$

$$\overline{\Delta S}^{0E} = \frac{\overline{\Delta H}^{0F} - \overline{\Delta F}^{0E}}{T} \qquad (7)$$

Căldurile parțial molare de amestecare obținute din γ^0 calculat după P i e r o t t i [6] (tabela 2), arată o creștere a $\overline{\Delta H}^0$ cu creșterea numărului de atomi de carbon în catena hidrocarburilor alchilbenzenice la diluție infinită în heptan, pe cînd cele calculate pe baza datelor rezultate din relațiile lui W e i m a r

* În ultimul timp s-au mai prezentat în literatura de specialitate două metode de prevedere a comportării unor substanțe drept solvenți [5, 8], dar acestea nu redau valoarea coeficienților de activitate, ci a selectivității separării exprimată ca raport al coeficienților de activitate, la diluție infinită, a termenilor din două serii omologe diferite și în consecință nu au putut fi utilizate.

Tabela 2

CĂLDURI DE AMESTECARE PE INTERVALUL 25–60°C, ENERGII LIBERE IN EXCES LA 42,5°C (CAL/MOL) ŞI ENTROPII ÎN EXCES LA 42,5°C (U.E.), LA DILUŢIE INFINITĂ, ÎN DIFERIŢI SOLVENŢI

	Hidrocarbura	Mărimi	Heptan		D.M.F.	Furfurol		Sulfolan **)	D.E.G.		Capro-lactamă ***)
			[6]	[9]	[9]	[6] *)	[9]	[7]	[7]	[6] *)	[7]
Parafine	Hexan	$\overline{\Delta H}^0$	0	0	2 170	2 650	2 130	2 480	3 190	2 670	840
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	0	0	1 770	1 980	1 910	2 530	2 750	2 770	1 670
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	0	0	1,27	2,09	0,7	—0,16	1,39	—0,31	—2,35
	Heptan	$\overline{\Delta H}^0$	0	0	2 370	2 800	2 430	2 590	3 280	2 870	890
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	0	0	1 910	2 100	2 040	2 550	2 820	3 020	1 690
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	0	0	1,46	2,19	1,33	0,13	1,46	—0,47	—2,27
	Octan	$\overline{\Delta H}^0$	0	0	—	3 000	—	3 000	3 440	3 060	940
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	0	0	—	2 240	—	2 590	2 900	3 290	1 730
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	0	0	—	2,37	—	1,31	1,71	—0,72	—2,24
Naftene	Metilciclo-pentan	$\overline{\Delta H}^0$	—	—	—	—	—	1980	2 730	—	485
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	—	—	—	—	—	2110	2 440	—	1 300
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	—	—	—	—	—	—0,41	0,92	—	—2,30
	Ciclohexan	$\overline{\Delta H}^0$	—	—	1 810	—	—	2 000	2 750	—	510
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	—	—	1 415	—	—	1 960	2 350	—	200
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	—	—	1,25	—	—	0,13	1,26	—	—1,96
	Metilciclo-hexan	$\overline{\Delta H}^0$	—	—	2 080	—	—	2 040	2 910	—	560
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	—	—	1 650	—	—	2 180	2 500	—	1 330
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	—	—	1,36	—	—	—0,44	1,30	—	—2,18
Aromatice	Benzen	$\overline{\Delta H}^0$	605	400	860	1 740	544	200	120	71	102
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	105	198	635	516	516	454	1 145	1 190	279
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	1,57	0,64	0,71	3,83	0,09	—0,81	—3,26	—3,50	—0,50
	Toluen	$\overline{\Delta H}^0$	740	310	890	2 040	635	223	146	108	127
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	206	205	690	745	598	635	1 365	1 550	431
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	1,69	0,33	0,95	4,05	0,13	—1,31	—3,86	—4,51	—0,86
	Xileni	$\overline{\Delta H}^0$	840	—	—	2 290	—	—	—	138	—
		$\overline{\Delta F}^{0E}$	262	—	—	998	—	—	—	1 820	—
		$\overline{\Delta S}^{0E}$	1,83	—	—	4,28	—	—	—	—5,25	—

*) $\overline{\Delta H}^0$ pe intervalul 25–70°C, $\overline{\Delta F}^{0E}$ şi $\overline{\Delta S}^{0E}$ la 47,5°C.
**) $\overline{\Delta H}^0$ pe intervalul 30–50°C, $\overline{\Delta F}^{0E}$ şi $\overline{\Delta S}^{0E}$ la 40°C.
***) $\overline{\Delta H}^0$ pe intervalul 75–85°C, $\overline{\Delta F}^{0E}$ şi $\overline{\Delta S}^{0E}$ la 80°C.

[9] pentru benzen şi toluen indică o scădere. Pare mai raţional ca să rezulte o scădere a $\overline{\Delta H}^0$ cu creşterea numărului de atomi de carbon în acest caz, deoarece prin mărirea numărului acestor atomi din catena hidrocarburilor alchilbenzenice, diferenţa de structură dintre aceste molecule şi solventul nepolar se reduce *. În consecinţă, valorile $\overline{\Delta H}^0$ care s-au utilizat în expresia incrementului termic, ecuaţia (1), se bazează pe datele lui W e i m a r [9].

Referitor la căldura parţial molară de amestecare la diluţie infinită în solvenţi polari, din tabela 2 şi 3, se constată că $\overline{\Delta H}^0$ creşte cu creşterea numărului de atomi de carbon în moleculă. Aceasta pare normal dacă se ţine seama de faptul că prin mărirea numărului de atomi de carbon din molecula hidrocarburilor din toate seriile omologe, se măreşte diferenţa de structură dintre aceste substanţe şi solvent,deci se măreşte neidealitatea şi ca atare $\overline{\Delta H}^0$ creşte, efectul fiind mai mare în cazul parafinelor decît la celelalte serii.

La acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă, $\overline{\Delta H}^0$ pentru solvenţi polari descreşte în ordinea parafine, naftene, olefine, aromatice.

* S-ar putea însă, ca la un număr mare de atomi de carbon în catenă, diferenţa dintre dimensiunile molare ale acestor substanţe şi acelea ale heptanului să ducă totuşi la o mărire a neidealităţii şi ca atare să rezulte o creştere a $\overline{\Delta H}^0$ în acest domeniu, cu creşterea numărului de atomi de carbon.

Cu creşterea numărului de atomi de carbon în moleculă, energia liberă parţial molară de exces, la diluţie infinită, creşte în fiecare serie, iar la acelaşi număr de atomi de carbon, creşterea se constată de la aromatice la olefine, naftene şi parafine (tabela 2 şi 3).

Tabela 3

COEFICIENŢII DE ACTIVITATE ŞI MĂRIMI TERMODINAMICE DE EXCES ALE UNOR HIDROCARBURI, LA DILUŢIE INFINITĂ ÎN DIMETILFORMAMIDĂ [9]

Hidrocarbura	γ^0		$\overline{\Delta H}^0$ cal/mol	$\overline{\Delta F}^{0E}$ cal/mol	$\overline{\Delta S}^{0E}$ U.E.
	25°C	45°C	25–45°C	35°C	35°C
Pentan	16,7	13,9	1 740	1 660	0,26
Hexan	20,9	16,9	2 000	1 790	0,68
Ciclohexan	11,3	9,45	1 640	1 440	0,65
Pentenă	8,9	7,7	1 340	1 290	0,16
Benzen	2,97	2,74	785	640	0,40

Datorită diferenţelor între valorile coeficienţilor de activitate calculate după metoda P i e r o t t i [6] şi W e i m a r [9], sau determinate experimental [7], valori care stau în ultimă analiză la baza mărimilor $\overline{\Delta H}^0$ şi $\overline{\Delta h}^0$, în tabela 4 se constată diferenţe procentuale uneori sensibile (în special la hidrocarburile aromatice), între rezultatele obţinute. Totuşi ordinea de mărime a creşterii $\overline{\Delta H}^0$ pe atom de carbon, calculate după ecuaţia (1) respectiv ecuaţia (5), se apropie în mod acceptabil. Trebuie însă subliniat, că rezultatele obţinute după ecuaţia (1) (valorile medii) şi ecuaţia (5) sînt de cele mai multe ori mai apropiate între ele decît rezultatele obţinute folosind aceeaşi metodă de calcul, dar pe baza valorilor diferite γ° indicate de diferiţi autori.

Ţinînd seama de dispersia valorilor γ° date pentru fiecare hidrocarbură de diferiţi autori, pentru folosirea în mod satisfăcător a ecuaţiei (1) în vederea calculării mărimilor termice în cauză, apare indicat să se

Tabela 4

VARIAŢIA CĂLDURII PARŢIAL MOLARE DE AMESTECARE, LA DILUŢIE INFINITĂ, ÎN DIFERIŢI SOLVENŢI, PRODUSĂ DE UN ATOM DE CARBON DIN MOLECULA HIDROCARBURILOR PARAFINICE ŞI AROMATICE

Solventul		$\overline{\Delta h}^0$, cal/at. °C (cf. ec. 1)	Creştere $\overline{\Delta H}^0$, pe atom de carbon, cal			
			Parafine		Alchil—aromatice	
			din tabela 2	din $\overline{\Delta h}^0$,	din tabela 2	din $\overline{\Delta h}^0$,
Heptan	[6]	—	—	—	122	—
	[9]	—	—	—	—90	—
Dimetilformamidă	[9]	—210	200	210	120	30
Furfurol	[6]	—114 182*)	175 237*)	114 182*)	275 183*)	24 92*)
	[9]	—250	300	250	91	160
Sulfolan	[7]	—180	260	180	23	90
Dietilenglicol	[7]	—119 163*)	125 160*)	119 163*)	26 30*)	29 73*)
	[6]	—207	195	207	34	117
Caprolactamă	[7]	—110	50	110	25	20

*) Valori medii.

Ca urmare a măririi neidealităţii prin creşterea numărului de atomi de carbon, entropia parţial molară de exces, la diluţie infinită, creşte (la solvenţii mai polari rezultă valori mai negative, ceea ce arată că în aceste cazuri apar efecte de orientare). Şi în acest caz, în general la acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă, $\overline{\Delta S}^{0E}$ creşte în ordinea: aromatice, olefine, naftene şi parafine (tabela 3).

Variaţiile produse de un atom de carbon, asupra căldurii parţial molare de amestecare, la diluţie infinită au fost calculate, conform celor precizate la începutul lucrării, din incrementul termic (1) şi din γ° (5), valorile obţinute fiind redate în tabela 4. În cazul seriei hidrocarburilor parafinice, $\overline{\Delta H}^0_{n,s}$ şi $\overline{\Delta H}^0_{n+1,s}$ sînt practic egale cu zero.

folosească cifrele medii pentru $\overline{\Delta h}^0$, aşa cum s-a procedat şi în tabela 4.

Bibliografie

1. B o g d a n, M., G r i g o r i u, D. În: Petrol şi Gaze, **19**, supliment la nr. 6, 1968, p. 69 (lucrări Seziunea Ştiinţifică ICPT—Ploieşti).
2. B o g d a n, M., G r i g o r i u, D. În: Revista de Chimie, **19**, nr. 3, 1968, p. 140.
3. B o g d a n, M., G r i g o r i u, D. În: Chemistry Oil and Gas, România, **IV**, nr. 1, 1968, p. 15.
4. H e l p i n s t i l l, G. I., V a n W i n k l e, M., În: I.E.C. Process Design and Development, **7**, nr. 2, 1968, p. 213.
5. H u m p h r e y, L. J., V a n W i n k l e, M. În: I.E.C. Process Design and Development, 7, nr. 4, 1968, p. 581.
6. P i e r o t t i, C. J., D e a l, C. H., Derr, E.L. În: I.E.C., **51**, nr. 1, 1959, p. 95.
7. P o p e s c u, R., B l i d i ş e l, I., P a p a, E. În: Rev. de Chim., **18**, nr. 12, 1967, p. 746.
8. T a s s i o s, D. În: Chem. Eng. 10 februarie 1969, p. 118.
8 a. T r e y b a l, E. R., Liquid Extraction, McGraw-Hill, New-York,1963, p. 105.
9. W e i m a r, I. R., P r a u s n i t z, M. I. În: Hydrocarbon Processing, **44**, nr. 9, 1965, p. 237.

▲ ▲ ▲

A. Pavel

INDICATORI TEHNICO-ECONOMICI AI DEPOZITĂRII GAZELOR LICHEFIATE

La alegerea *variantei optime* a complexului de construcţii şi utilaje pentru lichefierea, depozitarea şi distribuţia sau valorificarea gazelor lichefiate, în general, şi a gazelor naturale lichefiate, în particular, este necesar să se ia în studiu următorii *indicatori tehnico-economici* [1]:

— investiţiile capitale iniţiale;
— investiţiile (cheltuielile) suplimentare;
— cheltuielile de exploatare, întreţinere şi reparaţie;
— durata executării construcţiilor şi a montajului utilajelor;
— concordanţa sau corespondenţa indicatorilor instalaţiilor respective cu indicatorii de bază ai standardelor sau normelor în vigoare în ţara respectivă;
— condiţiile climatice şi alte condiţii locale;
— siguranţa în exploatare;
— indicatorii suplimentari care determină volumul producţiei şi eficienţa economică a folosirii intensive şi la maximum a întregului complex de construcţii şi utilaje.

Pentru depozitarea gazelor lichefiate, în prezent se folosesc — aşa cum se arată în lucrarea [2] — diverse mijloace, ale căror caracteristici tehnice în mod obligatoriu includ următorii parametri [1]: volumul util (capacitatea) de depozitare, presiunea (manometrică) interioară de depozitare, tipul fundaţiei (şi preţul ei de cost), aportul de căldură admisibil din exterior spre interior, viteza de umplere şi de golire, eroarea admisibilă la măsurarea cantităţii de produs depozitat (eroarea admisibilă la calibrarea mijloacelor de depozitare), puritatea necesară a gazului lichefiat etc.

O succintă analiză a indicatorilor tehnico-economici enumeraţi evidenţiază imediat posibilitatea determinării unor *valori optime* ale acestora, în baza cărora să se stabilească cînd este raţional să se folosească unul sau altul din mijloacele cunoscute de depozitare a gazelor lichefiate [3]. Precizarea definitivă a indicatorilor tehnico-economici respectivi şi determinarea valorilor lor optime urmează să se facă însă în procesul exploatării sau pe baza prelucrării matematice corespunzătoare a unui volum corespunzător de date culese în timpul exploatării [1].

Unele gaze petroliere, propanul, butanul, propilena, clorul, amoniacul, bioxidul de sulf şi freonii, în stare lichidă, pot fi *depozitate sub presiune la temperatura atmosferică*, avîndu-se în vedere următoarea indicaţie aproximativă [4]:

— depozitarea sub presiune la temperatura atmosferică se consideră economică pentru capacităţi de depozitare de circa 2 000 t;
— depozitarea izotermică la presiuni practic egale cu presiunea atmosferică sau la suprapresiuni coborîte se consideră avantajoasă din punct de vedere economic pentru capacităţi de depozitare de peste aproximativ 5 000 t.

Etilena, gazele naturale, metanul, azotul, hidrogenul, heliul şi argonul, în stare lichidă, se *depozitează în condiţii de subrăcire*, ţinîndu-se seama de următoarea indicaţie aproximativă [4]:

— pentru cantităţi de pînă la 100 t, depozitarea în recipiente sub presiune este mai ieftină;
— pentru cantităţi de 500—1 000 t şi mai mult, este mai avantajoasă depozitarea izotermică la presiuni practic egale cu presiunea atmosferică sau la suprapresiuni coborîte.

Din cauza temperaturilor joase de depozitare, egale în cazul depozitării izotermice cu temperaturile de fierbere respective la $p = 1$ kgf/cm^2, hidrogenul (—253°C) şi heliul (—269°C) se *depozitează în condiţiile* izolării sub vacuum*, acest mod de depozitare întîlnindu-se şi în cazul oxigenului [4]. Se precizează că mijloacele staţionare de depozitare cu capacităţi nominale mai mici se pot izola în mod corespunzător sub vacuum în condiţii avantajoase din punct de vedere economic, însă operaţia este foarte costisitoare în cazul mijloacelor de depozitare cu capacităţi nominale mari [4, 5].

În cazul folosirii metodei de *depozitare sub presiune*, în mod obişnuit butanul se depozitează în rezervoare sferice, iar propanul se depozitează în rezervoare cilindrice orizontale. Pentru ambele tipuri de rezervoare, drept grosime optimă de manta se consideră grosimea de valoare $s_{opt} \leqslant 32$ mm [3]. Se va avea în vedere că, pentru o aceeaşi capacitate nominală de depozitare, costul rezervoarelor sferice executate în condiţiile şantierului de montaj este mai mare decît cel al rezervoarelor cilindrice orizontale executate de obicei în uzine specializate [3]. Nu se va uita, de asemenea, că depozitarea propanului se face întotdeauna în rezervoare cilindrice orizontale de maximă capacitate, deoarece în acest caz şi preţul lor de cost este mai mic [3].

Metoda izotermică de depozitare la temperaturi scăzute, care prevede răcirea butanului lichefiat pînă la —0,5°C şi a propanului lichefiat pînă la —42,1°C, permite depozitarea la presiuni scăzute în rezervoare cilindrice verticale de mare capacitate (25 000—50 000 m^3).

* Hidrogenul şi heliul se depozitează în condiţiile izolării sub vacuum şi pentru că au călduri specifice şi greutăţi volumice reduse.

Costul specific al depozitării butanului sub presiune în rezervoare cu capacitatea nominală de 1 500 t, raportat la cel al depozitării izotermice în rezervoare cu capacitatea nominală de 25 000 t, este, în general, de circa 40/10 = 4, de unde se vede că, în cazul folosirii rezervoarelor de capacitate relativ mică, depozitarea butanului răcit nu dă un efect economic prea mare față de depozitarea sub presiune [3]. Un efect economic important se obține însă în cazul depozitării izotermice a propanului răcit [3].

Experiența de exploatare, acumulată în S.U.A., Franța, Anglia, Canada, U.R.S.S. și în alte țări, arată că metoda izotermică de depozitare la temperaturi scăzute este foarte avantajoasă din punct de vedere economic, în cazul construirii sau amenajării de depozite supraterane și mai ales subterane (în golurile existente sau amenajate în scoarța terestră) de capacități mari și foarte mari (de peste 20 000 m³) [6, 7]. Astfel, dacă costul depozitării izotermice a gazelor petroliere lichefiate raportat la tona de capacitate de depozitare este considerat unitar (1) pentru rezervoarele de 1 500 t, atunci valoarea acestui cost relativ este de numai 1/3 pentru un rezervor de 75 000 t [7].

În timpul depozitării izotermice a gazelor lichefiate răcite se produc vaporizări parțiale, a căror intensitate depinde, evident, de aportul de căldură din exterior, deci de tipul și de calitățile izolației termice a mijlocului de depozitare care se au în vedere. În general, cantitatea produsului vaporizat reprezintă în medie aproximativ 0,1% din volumul total/24 h [3]. De reținut că pentru condensarea vaporilor, de exemplu, de propan lichefiat, răcit, este necesar un consum suplimentar de putere de circa 3 kW/1 000 t de propan depozitat [3].

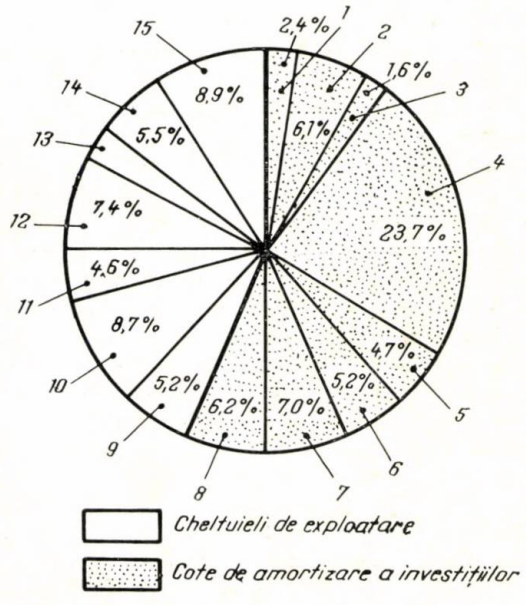


Fig. 1. Costurile unitare tip pentru lichefierea gazelor naturale:

1 — locația și pregătirea ei; *2* — anexe; *3* — instalația de purificare (tratare); *4* — instalația de lichefiere; *5* — depozitarea (I); *6* — încărcarea; *7* — aprovizionări, inventar, protecția muncii, alte obligații; *8* — depozitarea (II); *9* — întreținerea; *10* — diverse taxe către stat; *11* — taxe de asigurare; *12* — cheltuieli administrative; *13* — materiale necesare procesului de lichefiere; *14* — combustibili; *15* — salarii și alocații.

Principalul dezavantaj al depozitării izotermice a gazelor lichefiate răcite este legat de dificultățile care apar la descărcarea din mijloacele de transport (tancuri, cisterne auto sau de cale ferată etc.) și la răcirea ulterioară a gazelor lichefiate, pentru aceasta fiind necesare utilaje suplimentare foarte scumpe [8]. De exemplu, la descărcarea gazelor lichefiate în timp de 10 ore dintr-un tanc de 500 t în rezervoare cu regim izotermic de depozitare la temperatură scăzută se vaporizează circa 50% din cantitatea de produs, pentru relichefierea căruia sînt necesare instalații de compresoare cu o productivitate de circa 25 t/h (în locul productivității obișnuite a instalațiilor de relichefiere de circa 1 t/24 h) [3]. Micșorarea cheltuielilor suplimentare în acest caz se poate face prin descărcarea, la început, a gazelor lichefiate în rezervoare de presiune înaltă și de aici, prin intermediul unor instalații speciale de răcire, în rezervoarele pentru depozitarea izotermică a gazelor lichefiate răcite. Practic s-a constatat că o astfel de rezolvare se poate considera rațională pentru transvazarea neîntreruptă a unor cantități reduse de gaze lichefiate (pînă la 500 t) [3].

Instalațiile de lichefiere-depozitare-gazeificare din cadrul uzinelor de gaze naturale lichefiate sînt, deocamdată, complicate și scumpe. Studii recent efectuate au condus la concluzia că, din investițiile totale făcute pentru construirea uzinelor de gaze naturale lichefiate (în alternativa unor mari proiecte comerciale cu export-import de gaze naturale lichefiate), circa 85% revin instalațiilor de lichefiere și mijloacelor de transport pe apă (tancurilor metaniere) și numai circa 15% revin mijloacelor staționare de depozitare și instalațiilor de regazeificare [9*—16]. Puterea agregatelor instalațiilor de lichefiere cu o productivitate de circa 100 000 m³/zi variază între 1 180 și 2 630 kW, la un preț de cost de pînă la 270 dolari/kW [17—21].

În figura 1 sînt indicate costurile unitare tip (raportate la 1 000 m³ capacitate de depozitare) pentru lichefierea gazelor naturale, presupunînd că instalația de lichefiere se amortizează în 15 ani și că dobînda capitalului (investit) este de 6% [7]. Avînd în vedere interdependența factorilor reciproc condiționați care apar în figura 1, se apreciază că, într-un viitor apropiat, nu sînt de așteptat reduceri substanțiale ale costului lichefierii gazelor naturale.

Costul specific al depozitării gazelor petroliere lichefiate, indicat orientativ în lucrarea [4], are următoarele valori (în lucrarea [4] se menționează că, în cazul depozitării altor tipuri de gaze lichefiate, valorile costului specific au aproximativ același ordin de mărime):

100 lire sterline/t, în cazul depozitării sub presiune la temperaturi mai ridicate decît —50°C;

20 lire sterline/t, în cazul depozitării izotermice la temperaturi scăzute și la presiune atmosferică.

Costul specific al răcirii gazelor petroliere lichefiate, de la temperatura ambiantă la temperatura de — 50°C,

* Lucrarea a fost elaborată după datele prezentate de către Wetzel O. K., jr. la Conferința organizată în 1968 la Houston (S.U.A.) de către American Gas Association.

folosind o instalație de răcire (refrigerare) cu o productivitate de 5—10 t/h, are următoarele valori orientative [4]:

10—20 lire sterline/t, în cazul unei capacități nominale de depozitare a gazelor petroliere lichefiate de 5 000 t;

5—10 lire sterline/t, în cazul unei capacități nominale de depozitare a gazelor petroliere lichefiate de 10 000 t.

Costul specific al depozitării gazelor naturale lichefiate la temperaturi sub —50°C, indicat orientativ în lucrarea [4], are următoarele valori (în lucrarea [4] se menționează că, în cazul depozitării altor tipuri de gaze lichefiate la temperaturi joase, valorile costului specific au aproximativ același ordin de mărime):

100 lire sterline/t pentru capacități nominale de depozitare $V = 600$ t;

60 lire sterline/t pentru capacități nominale de depozitare $V = 5\,000$ t;

40 lire sterline/t pentru capacități nominale de depozitare $V = 20\,000$ t.

Se observă că, cu cît capacitatea nominală de depozitare este mai mare, cu atît mijloacele de depozitare a gazelor lichefiate sînt mai avantajoase din punct de vedere economic.

În lucrarea [4] sînt indicate cîteva valori aproximative ale costurilor specifice de exploatare a mijloacelor de depozitare a gazelor lichefiate, iar în lucrarea [22] se dau detalii asupra costurilor operațiilor cu gaze naturale lichefiate. Cheltuielile de exploatare în instalațiile de gaze naturale lichefiate sînt de ordinul a 2 000—3 000 dolari/t [17—21].

Așa cum rezultă din activitatea practică, amoniacul și clorul se pot lichefia ușor, în vederea depozitării lor fie sub presiune la temperatură ambiantă, fie la temperaturi coborîte și sub presiuni corespunzătoare reduse, în condiții izotermice.

În prezent, pentru *depozitarea izotermică a amoniacului* se folosesc, în principal, două tipuri de rezervoare [23]:

—rezervoare cu o singură manta, izolate termic la exterior, destinate depozitării amoniacului la temperaturi cuprinse între 0 și —50°C;

— rezervoare cu manta dublă, cu spațiul dintre mantale izolat termic, destinate depozitării amoniacului la temperaturi sub —50°C.

Practic s-a constatat că, atunci cînd capacitatea nominală de depozitare a amoniacului lichefiat depășește o anumită valoare-limită, rezervoarele de depozitare în condiții izotermice la temperaturi scăzute (rezervoarele răcite) devin sensibil mai avantajoase din punct de vedere economic, costul lor fiind mult mai redus decît costul rezervoarelor sub presiune. Valorile orientative ale costului specific al depozitării amoniacului în rezervoare răcite sînt următoarele [23]:

40 lire sterline/t (circa 112 dolari/t) pentru capacități nominale de depozitare $V = 1\,500$ t;

10 lire sterline/t pentru capacități nominale de depozitare $V = 25\,000$ t.

Pentru depozitarea gazelor petroliere lichefiate în prezent se folosesc cu precădere următoarele tipuri de mijloace de depozitare [24—29]:

— rezervoarele supraterane sferice sau cilindrice orizontale sub presiune; capacitatea nominală de depozitare a acestor rezervoare, în general, este redusă, iar prețul lor de cost este ridicat;

— rezervoarele supraterane, subterane sau semiîngropate cu regim izotermic de depozitare la temperaturi scăzute și presiune atmosferică; capacitatea nominală de depozitare a acestor rezervoare ajunge în S.U.A. pînă la 20 000 m³; se precizează că problema izolării termice a rezervoarelor subterane sau semiîngropate încă nu este pe deplin și în mod corespunzător rezolvată; se precizează, de asemenea, că în multe cazuri pe terenul de deasupra rezervoarelor subterane se pot construi anumite obiective industriale, ceea ce constituie un evident avantaj în condițiile costului încă foarte ridicat al teritoriului unei rafinării de petrol sau al unui combinat petrochimic;

— cavernele sau grotele amenajate în straturi salifere; cea mai mare cavernă amenajată într-un strat salifer are o capacitate nominală de depozitare a gazelor petroliere lichefiate de 400 000 m³ și este amplasată pe teritoriul statului Texas (S.U.A.);

— cavernele, grotele, canalele subterane sau tunelurile amenajate în terenuri stîncoase; în prezent sînt în exploatare sau în curs de amenajare în S.U.A. și Europa (Franța, Belgia, Italia etc.) mai mult de 60 astfel de depozite pentru gaze petroliere lichefiate, cel mai mare depozit de acest tip, aflat în S.U.A., avînd o capacitate nominală de depozitare de 80 000 m³ butan lichefiat; asemenea mijloace de depozitare sînt avantajoase în exploatare și se pot amenaja oriunde se găsesc terenuri stîncoase dure, omogene și inerte față de produsul depozitat; adîncimea la care se amenajează astfel de depozite se stabilește astfel, încît presiunea straturilor care se găsesc deasupra lor (presiunea hidrostatică sau presiunea litostatică) să fie mai mare decît presiunea de depozitare a gazelor petroliere lichefiate.

Cercetările făcute de către filiala din Kiev a Institutului Ghiprotruboprovod (U.R.S.S.) și de către VNIIST (U.R.S.S.) au arătat că investițiile specifice în cazul construirii depozitelor de gaze lichefiate în formațiuni salifere se reduc de 8—15 ori în raport cu cele necesare pentru construirea rezervoarelor metalice supraterane, iar cheltuielile de exploatare se reduc — în mod corespunzător — de 2—4 ori (tabela 1 și fig. 2) [30]. Rezultate asemănătoare au furnizat și cercetările făcute în S.U.A. (tabela 2) [30].

Pentru depozitarea gazelor naturale lichefiate în prezent se recomandă să se folosească următoarele

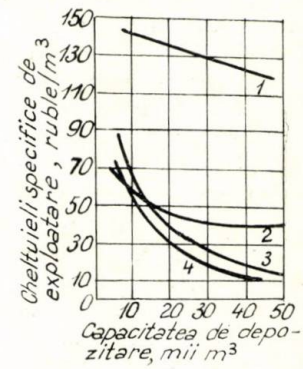


Fig. 2. Indicatori specifici de exploatare pentru depozitele de gaze lichefiate (grafic comparativ):

1 — depozitarea sub presiune în rezervoare supraterane din oțel; *2* — depozitarea în regim izotermic în rezervoare supraterane din oțel; *3* — depozitarea în caverne amenajate la adîncimea de 1 000 m în formațiuni salifere; *4* — depozitarea în caverne amenajate la adîncimea de 200 m în formațiuni salifere.

Tabela 1

CHELTUIELI SPECIFICE ANUALE DE EXPLOATARE ÎN CAZUL DEPOZITĂRII GAZELOR LICHEFIATE ÎN CAVERNE AMENAJATE ÎN FORMAŢIUNI SALIFERE

Capacitatea nominală a depozitului, m^3	Cheltuielile specifice, în ruble/m^3. an, pentru o adîncime de amplasare, în m				
	200	400	600	800	1 000
5 000	7,6	8,3	8,5	8,9	9,2
10 000	4,6	4,9	5,3	5,6	6,0
20 000	2,8	3,0	3,2	3,7	4,1
30 000	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2

tipuri de mijloace de depozitare [1, 7, 10—21, 25, 28, 31—33]:

— rezervoarele metalice cilindrice verticale cu manta dublă, supraterane, avînd capacităţi nominale de depozitare de 500—50 000 m^3; pierderile prin vaporizare la astfel de rezervoare reprezintă 0,05—0,15% din volumul lor total/24 h;

Tabela 2

CONSUMURI SPECIFICE DE METAL ŞI DE FORŢĂ DE MUNCĂ ÎN CONSTRUCŢIA DE MIJLOACE DE DEPOZITARE A GAZELOR LICHEFIATE ÎN S.U.A. (TABELĂ COMPARATIVĂ)

Tipul mijlocului de depozitare	Consumul specific de metal, kgf/m^3	Consumul specific de forţă de muncă, ore convenţionale/m^3
Rezervoare supraterane din oţel, sub presiune	317,5	9,07
Rezervoare supraterane din oţel, fără presiune	24,3	0,50
Galerii subterane	7,1	2,66
Caverne (grote) în straturi salifere	4,8	0,79

— rezervoarele din beton armat precomprimat, supraterane sau subterane, avînd capacităţi nominale de depozitare pînă la 60 000 m^3; în cazul acestor rezervoare este obligatorie prevederea unei căptuşeli metalice interioare; pierderile prin vaporizare sînt de circa 0,1% din volumul total/24 h la rezervoarele supraterane; la rezervoarele subterane aceste pierderi sînt mai mari în prima perioadă de exploatare, dar scad cu trecerea timpului;

— rezervoarele metalice sau din beton armat cu căptuşeală (interioară) metalică elastică, avînd capacităţi nominale de depozitare de pînă la 50 000 m^3; pierderile prin vaporizare la aceste rezervoare variază între 0,1 şi 0,2% din volumul total al rezervorului/24 h;

— rezervoarele în pămînt îngheţat, cu capacităţi nominale de depozitare pînă la 30 000 m^3; pierderile prin vaporizare în acest caz reprezintă 0,1—0,2% din volumul total/24 h;

— cavernele, grotele etc.

În tabela 3 sînt prezentate comparativ valorile unor indicatori tehnico-economici ai depozitării gazelor naturale lichefiate în diferite variante. Se observă că, din punctul de vedere al *costului (relativ)* al mijloacelor de depozitare, cele mai avantajoase sînt

Tabela 3

INDICATORI ECONOMICI PENTRU DIFERITE VARIANTE DE DEPOZITARE* A GAZELOR NATURALE LICHEFIATE [33; 36]

Tipul mijlocului de depozitare cu o capacitate de înmagazinare, în stare lichefiată, a 2 700 000 Nm^3 de gaze naturale	Pierderi medii prin vaporizare la umplerea completă, % din volumul total/24 h	Costul relativ al mijlocului de depozitare, %
Rezervor cilindric vertical cu manta dublă şi fund plat, avînd spaţiul dintre mantale izolat termic	circa 0,04	275
Rezervor în pămînt îngheţat	max. 0,25	100
Rezervor din beton armat precomprimat, izolat termic	circa 0,10	225

* S-a avut în vedere varianta depozitării izotermice la temperatură scăzută şi presiune atmosferică.

rezervoarele în pămînt îngheţat, ele permiţînd* asigurarea unor economii de circa 30—40% faţă de depozitarea în mijloace convenţionale [7]. O aceeaşi concluzie se găseşte şi în lucrarea [34], în care Timmerhaus abordează problemele costului la zi ** al depozitării a circa 45 000 m^3 gaze naturale lichefiate în următoarele variante tehnice: rezervor cilindric vertical cu manta dublă, rezervor în pămînt îngheţat şi rezervor subteran din beton armat. În tabela 4 se

Tabela 4

CHELTUIELI DE CONSTRUCŢIE PENTRU REZERVOARELE DE GAZE NATURALE LICHEFIATE (TABELĂ COMPARATIVĂ) [34]

Tipul rezervorului	Costul total al construcţiei		Costul construcţiei pe unitatea de capacitate de depozitare		Raţia de vaporizare, luată în consideraţie, % din capacitatea de depozitare/24 h
	$	%	$/bbl***	%	
Rezervoare supraterane cu manta dublă *	2 158 000	154,5	7,48	152	0,050
Rezervor suprateran cu manta dublă**	1 775 000	127	6,23	127	0,045
Rezervor în pămînt îngheţat**	1 397 000	100	4,91	100	0,215
Rezervor subteran din beton armat precomprimat**	1 639 000	117	5,75	117	0,100

* Două rezervoare, fiecare avînd o capacitate de depozitare $V \cong 22\,500$ m^3.
** Un singur rezervor, avînd o capacitate de depozitare $V \cong 45\,000$ m^3.
*** 1 bbl = 1 U.S. oil barrel = 0,159 m^3.

face o comparaţie a cheltuielilor totale de construcţie, iar în tabela 5 se prezintă comparativ cheltuielile de investiţie totale, estimate pentru toate cele trei variante studiate.

* În funcţie de condiţiile de sol şi de raţia de vaporizare.
** Costurile au fost calculate la nivelul anului 1964.

Tabela 5

CHELTUIELI DE INVESTIȚII PENTRU REZERVOARELE DE GAZE NATURALE LICHEFIATE (TABELĂ COMPARATIVĂ) [34]

Tipul rezervorului	Cheltuieli totale de investiție		Cheltuieli de investiție pe unitatea de capacitate de depozitare	
	$	%	$/bbl***	%
Rezervoare suprateranе cu manta dublă *	2 474 000	140	8,68	152,5
Rezervor suprateran cu manta dublă **	2 067 000	117	7,26	127,5
Rezervor în pămînt înghețat **	1 765 000	100	6,19	100,0
Rezervor subteran din beton armat precomprimat **	2 010 000	114	7,06	124,0

* Două rezervoare, fiecare avînd o capacitate de depozitare $V \cong 22\,500$ m³.
** Un singur rezervor, avînd o capacitate de depozitare $V \cong 45\,000$ m³.
*** 1 bbl = 1 U.S. oil barrel = 0,159 m³.

Din figurile 3 și 4 rezultă în mod clar avantajul variantei tehnice de depozitare a gazelor naturale lichefiate în rezervoare, în pămînt înghețat, pentru un larg domeniu de variație a capacității de depozitare. Din figura 4 rezultă, de asemenea, că cheltuielile de investiție în cazul depozitării gazelor naturale lichefiate sînt cu 10—20% mai mari decît în cazul depozitării gazelor petroliere lichefiate.

De remarcat însă că în lucrarea [35] se apreciază că, pentru depozitarea gazelor naturale lichefiate, cel mai economic este rezervorul cilindric vertical cu manta dublă, fund plat și capac conic, avînd o capacitate nominală de depozitare $V = 28\,000$ m³.

În tabela 6 este comparat *volumul ocupat* de unele gaze în condiții standard normale cu volumul ocupat

Tabela 6

COMPARAREA VOLUMULUI V_0 OCUPAT DE UNELE GAZE ÎN CONDIȚII STANDARD NORMALE (+20°C *și* $p = 1$ kgf/cm²) CU VOLUMUL V_L OCUPAT DE ACELEAȘI GAZE ÎN STARE LICHIDĂ LA TEMPERATURA LOR DE FIERBERE ȘI LA PRESIUNEA $P = 1$ kgf/cm² [37]

Mediul gazos	Greutatea volumică a gazelor lichefiate, kgf/dm³	Temperatura de fierbere la $p = 1$ kgf/cm², °C	Raportul $\frac{V_c}{V_L}$
Propan	0,580	— 42,6	316
Etilenă	0,564	—103,6	485
Metan	0,421	—161,5	630
Oxigen	1,140	—182,9	856
Azot	0,807	—195,8	690
Hidrogen	0,071	—253,0	850
Heliu	0,125	—269,0	755

de aceleași gaze în stare lichidă la temperatura lor de fierbere și presiuni egale cu presiunea atmosferică. Din această tabelă rezultă, în mod evident, marele avantaj al depozitării gazelor în stare lichidă — reducerea la valori foarte mici a capacității incintelor lor de depozitare și a mijloacelor de transport, ceea ce atrage după sine o reducere considerabilă a consumurilor specifice de metal și a dimensiunilor rezervoarelor și conductelor.

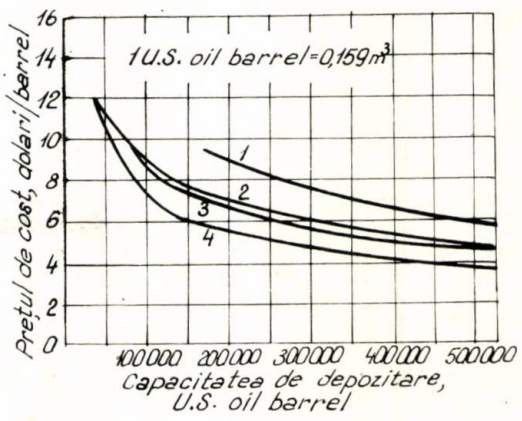


Fig. 3. Dependența costului depozitării gazelor naturale lichefiate de capacitatea de depozitare a rezervoarelor [34]:
1 — două rezervoare cilindrice verticale cu manta dublă, suprateranе, avînd capacități egale; *2* — un singur rezervor cilindric vertical cu manta dublă, suprateran; *3* — rezervor subteran din beton armat precomprimat; *4* — rezervor în pămînt înghețat.

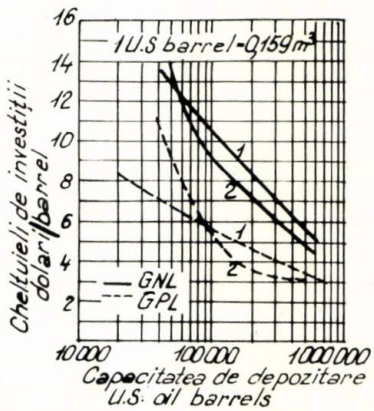


Fig. 4. Dependența cheltuielilor de investiție de capacitatea de depozitare a rezervoarelor de gaze lichefiate [34]:
1 — rezervor cilindric vertical cu manta dublă, suprateran; *2* — rezervor în pămînt înghețat.

Consumul specific de oțeluri speciale la fabricarea containerelor și a rezervoarelor pentru gazele naturale lichefiate este, în medie, de 1 kgf/kgf, iar pentru gazometrele de construcții obișnuite acesta poate ajunge * la circa 90 kgf/kgf [17—21]. Costul rezervoarelor de gaze naturale lichefiate din oțeluri speciale, rezistente la acțiunea temperaturilor scăzute, prevăzute cu izolație termică, este de circa 18,9—63,0 dolari/m³ [17—21].

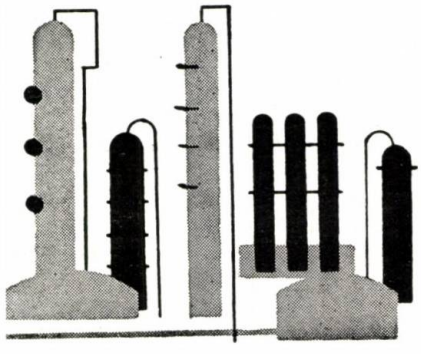
S-a constatat că, din costul total al unei baze (unități) de desfacere a gazelor naturale lichefiate, circa 40—60% revine mijloacelor staționare de depozitare complet echipate [31].

Bibliografie

1. Clapp, M. B. și Brunt, W. R. Design considerations for LNG liquefaction and storage facilities. În: Gas Age, **134**, nr. 11, 1967, p. 25—31, 44.
2. Pavel, A. — Depozitarea gazelor lichefiate. București, Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, 1970.

* În cazul depozitării gazelor la temperatura aerului înconjurător.

3. Woodman, J. V. Bulk storage of L.P.G. În: Petroleum Times, Anglia, **68,** nr. 1 747, 1964, p. 379–380.
4. Noone, M. T. Cryogenic and pressure vessels. În: Oil and Petrochemical Equipment News, Anglia, **12,** nr. 4, 1967, p. 50–53.
5. Kaganer, M. G. Vakuumno – poroşkovaia i vakuumno – volokнistaia teploizoliaţia. În: Teplovaia izoliaţia v tehnike nizkih temperatur, Moskva, Maşinostroenie, 1966, p. 90–113.
6. *** Outlook for oil and gas storage. În: World Petroleum, S.U.A., **38** nr. 4, 1967, p. 271–273.
7. Ionescu, T. Transportul şi depozitarea ţiţeiului, a gazelor naturale şi a produselor petroliere. Bucureşti, Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Caiet special, vol. **2** + **3,** 1968, p. 176–211.
8. *** Installations cryogéniques. În: La Revue Pétrolière, Franţa, **46,** nr. 1 098, 1967, p. 88–89.
9. *** LNG imports seen as competitive soon. În: The Oil and Gas Journal, S.U.A., **66,** nr. 21, 1968, p. 70.
10. Kridner, K. The outlook for LNG continues bright. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 59–65.
11. Nelson, A. H. New cryogenic storage systems. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 75–80.
12. Walker, A. W. One billion CF of LNG at Lowell. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 83–85.
13. Mara, P. V. Use of aluminium grows in LNG industry. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 81–82.
14. *** LP – gas storage survey. În: The Oil and Gas Journal, S.U.A., **66,** nr. 43, 1968, p. 103.
15. *** LNG overland. În: Gas, S.U.A., **43,** nr. 12, 1967, p. 46–59.
16. Petsinger, R. E. LNG on the move. Part II. Over the water. În: Gas, S.U.A., **44,** nr. 1, 1968, p. 41–48.
17. Uhl, A. E. Research and engineering spawn LNG growth. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 66–70.
18. Parker, R. O., şi Kapfer, W. H. Facts about methane and its behavoir. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 71–74.
19. Bagge, C. E. LNG technology and natural gas regulation. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 86–89.
20. Frondeville, B. ş.a. Imports complement domestic LNG. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 90–94.
21. Lofstrom, J. R. Uses of LNG for the future. În: Pipe Line Industry, S.U.A., **29,** nr. 4, 1968, p. 95–97.
22. Nelson, W. L. More on costs of LNG operations. În: The Oil and Gas Journal, S.U.A., **66,** nr. 16, 1968, p. 92.
23. *** Depozitarea amoniacului în rezervoare răcite. În: Transport şi depozitare în industria chimică şi petrolieră, Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, nr. special, 1967, p. 73 (Din: Nitrogen, Anglia, nr. 48, 1967, p. 35).
24. Sowards, A. R. D. ş.a. Cavites souterraines pour le stockage en raffinerie des gaz de pétrole liquefies. În: Rev. Assoc. franç. techn. pétrole, Franţa, nr. 178, 1966, p. 39–46.
25. *** L.P. – gas underground – storage capacity. În: The Oil and Gas Journal, S.U.A., **63,** nr. 42, 1965, p. 115–118.
26. Daric, G. Aperçu général sur la construction des réservoirs de stockage dans l'industrie du pétrole. În: Construction, Franţa, **15,** nr 2, 1960, p. 117–129.
27. Collins, L. J. LPG for industry. În: Petroleum Review, Anglia, **22,** nr. 257, 1968, p. 151–157.
28. Mahut, M. Stoccaggio a bassa temperatura. În: La Rivista Italiana del Petrolio, Italia, **36,** nr. 7, 1968, p. 302–307.
29. Brooks, K. W. New data help to determine cost of refrigerated storage. În: The Oil and Gas Journal, S.U.A., **62,** nr. 51, 1964, p. 94–96.
30. Bukşpuk, I. D. şi Butaev, O. A. Ustroistvo i ekspluataţia ustanovok sjijennogo gaza. Moskva, Stroiizdat, 1966.
31. Clar, R. ş.a. Meeting peak and seasonal loads with LNG and manufactured natural gas substitutes. În: Gas World, Anglia, **166,** nr. 4336, 1967, p. 274–276.
32. Hale Dean. Special AGJ report the big Freeze LNG comes of age. În: American Gas Journal, S.U.A., **192,** 1965, nr. 14, p. 24–29.
33. Petsinger, R. E. şi Hanke, C. C., jr. Design of 9 percent nickel steel LNG storage tanks. În: Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs., S.U.A., nr. PET-47, 1966,
34. Timmerhaus, K. D. LNG storage costa today. În: Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, S.U.A., **44,** nr. 6, 1965, p. 163–168.
35. Gradt, E. W. Steel for LNG storage tanks. În: Gas Age, **133,** nr. 7, 1966, p. 28–32.
36. Hanke, C. C. Aboveground storage of LNG is safe and practical. În: The Oil and Gas Journal, S.U.A., **64,** nr. 6, 1966, p. 76–78.
37. Pitaud, J. Posibilités d'emploi de l'acier à 9% de nickel pour la réalisation de réservoirs soudés destinés au stockage et au transport de gaz liquéfiés. L'opération „cryogénics". În: Techniques du Pétrole, Franţa, nr. special, iul. 1962, p. 97–104.



R. Popescu

Determinarea compușilor cloruraţi ai benzenului cu ajutorul cromatografiei de repartiţie gaz-lichid

Cunoașterea compoziţiei produselor rezultate în urma clorurării benzenului este importantă ţinînd seama că aceste produse se folosesc în diverse industrii, ca cea chimică sau electrotehnică. Este cunoscut faptul că acest procedeu este folosit pentru obţinerea izomerului gama al hexaclorciclohexanului (lindanul), izomerii tricloruraţi și tetracloruraţi ai benzenului rezultaţi în procesul de clorurare constituind un bun material izolant pentru industria electrotehnică.

Este de la sine înţeles că în acest caz cromatografia de repartiţie gaz-lichid poate da relaţii suficiente asupra compoziţiei acestor produse.

În lucrările de specialitate se găsesc puţine date referitoare la acest subiect, dintre cercetătorii care s-au ocupat cu separarea produselor clorurate ale benzenului putînd fi amintiţi A. Shuji și colaboratorii [1], care au determinat clorbenzenul, *o-m-p*-diclorbenzenii și 1,2,4-triclorbenzenul, folosind trei coloane diferite cu PEG 6000, bentonă 34 și amestec de bentonă 34 cu diizodecilftalat, M. Selucky și colaboratorii [2], care, folosind o coloană umplută cu celit —545 impregnat cu 30% silicon elastomer 301, au determinat benzenul, clorbenzenul și nitrobenzenul în aer. În alte lucrări au fost determinaţi izomerii hexaclorciclohexanului din insecticide pentru agricultură folosind ca faze staţionare neopentilglicolsuccinatul (3), apiezonul L (4) și Carbovaxul 20 M. Nici una dintre lucrările amintite nu a tratat problema tuturor izomerilor cloruraţi ai benzenului, și din acest motiv se consideră că elaborarea unei astfel de metode de analiză ar putea prezenta oarecare interes.

Partea experimentală

Pentru analiza produselor rezultate în cazul clorurării benzenului s-a folosit un cromatograf Perkin-Elmer model F-11 cu temperatură programată și detector dublu cu flacără de ionizare. S-au folosit atît coloane umplute, cît și coloane capilare, după cum urmează:

1. Coloană umplută cu celite —545 impregnat cu 5% silicon elastomer 301.
2. Coloană umplută cu Chromosorb W spălat cu acid și silanizat impregnat cu 15% Carbowax 20 M.
3. Coloană capilară cu Carbowax 20 M.
4. Coloană capilară cu *m-bis*-(*m*-fenoxi-fenoxi) benzen + apiezon L în raport de 8:2.

În cazul primei coloane, care a avut o lungime de 0,5 m, s-a lucrat cu temperatură programată cu 5°C/min în intervalul 25—85°C și 10°C/min în intervalul 85—200°C. Diametrul interior al coloanei a fost de 3 mm, granulaţia celitului de 0,2—0,3 mm, iar ca eluant s-a folosit azotul pur cu un debit de 30 ml/min.

A doua coloană a lucrat cu temperatură programată cu 6°C/min în intervalul 70—200°C. Lungimea coloanei a fost de 2 m, iar diametrul interior de 3 mm. Granulaţia Chromosorbului a fost cuprinsă între 0,2 și 0,3 mm. Ca eluant s-a folosit azotul pur la un debit de 50 ml/min. Temperatura injectorului a fost menţinută la 270°C.

Coloana a treia a fost capilară. S-a lucrat atît pe o coloană cu lungimea de 5 m cît și pe o coloană cu lungimea de 45 m. În ambele cazuri diametrul interior a fost de 0,2 mm, temperatura fiind programată în intervalul 70—200°C cu o raţie de 5°C/min în cazul coloanei cu lungimea de 5 m și în intervalul 100—200°C cu o raţie de 5°C/min în cazul coloanei cu lungimea de 45 m. Ca eluant s-a folosit azotul pur, cu un debit de 1,1 ml pentru coloana de 5 m și 0,8 ml pentru coloana de 45 m. Temperatura injectorului a fost menţinută la 300°C.

A patra coloană a fost, de asemenea, capilară și a avut o lungime de 20 m și un diametru interior de 0,2 mm. Temperatura a fost programată în intervalul 70—200°C cu 5°C/min. Ca eluant s-a folosit, ca și în cazurile precedente, azotul pur, debitul acestuia fiind fixat la valoarea de 1 ml/min. Temperatura injectorului a fost de 300°C.

Cantitatea de probă a variat în toate cazurile între 0,1 și 0,2 μl.

Pentru identificarea componenţilor din amestec s-au folosit etaloanele respective — produse clorurate în stare pură —, iar pentru determinarea cantitativă a indivizilor au fost determinaţi coeficienţii de calcul pentru fiecare coloană în parte și pentru condiţiile stabilite, după metodele cunoscute.

În ceea ce privește durata unei analize, aceasta nu depășește 30 min pentru primele trei tipuri de coloană pe coloana capilară care conţine amestecul de *m*-bis-(*m*-fenoxi-fenoxi) benzen și apiezon L, deși se realizează o separare bună a compușilor cloruraţi ai benzenului, volumele de reţinere sînt foarte mari, și din această cauză analiza pe o astfel de coloană este cu totul neeconomică. Din acest motiv, rezultatele obţinute cu ajutorul acestei coloane nu mai sînt discutate în continuare.

Datele de reţinere referitoare la coloanele cu silicon elastomer și carbowax 20 M sînt trecute în tabela 1, prezentîndu-se rapoartele volumelor de reţinere ale celor 12 compuși cloruraţi faţă de volumul de reţinere al benzenului, considerat în acest caz ca fiind egal cu unitatea.

Dintre toate coloanele studiate, cele mai bune rezultate se obţin cu ajutorul coloanei capilare cu

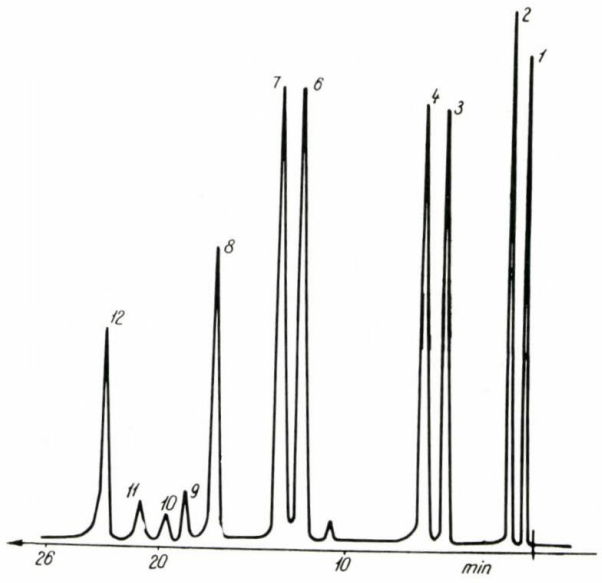


Fig. 1. Separarea compușilor clorurați ai benzenului utilizînd coloana umplută cu celit — 545 impregnat cu 5% silicon elastomer 301. Lungimea coloanei = 0,5 m, diametrul interior = 3 mm, granulația celitului 0,2—0,3 mm, eluant — azotul, cu un debit de 30 ml/min. Temperatura programată în intervalul 85—200°C cu 5°C/min. Temperatura la injector 300°C. Cantitatea de probă introdusă în aparat — 0,1 μl.

Componenți separați: *1* — benzen; *2* — clorbenzen; *3* — *m* + *p* — diclorbenzen; *4* — o-diclorbenzen; *5* — 1,3,5-triclorbenzen; *6* — 1,2,4-triclorbenzen; *7* — 1,2,3-triclorbenzen; *8* — 1,2,4,5-tetraclorbenzen; *9* — 1,2,3,5-tetraclorbenzen; *10* — 1,2,3,4-tetraclorbenzen; *11* — pentaclorbenzen; *12* — hexaclorbenzen.

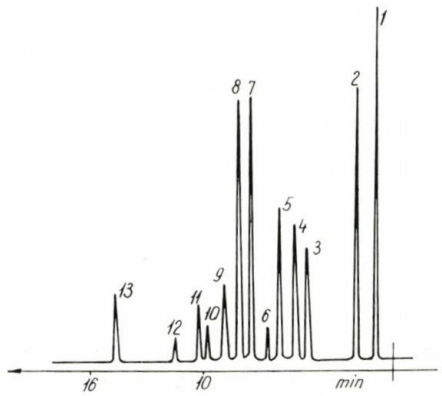


Fig. 2. Separarea compușilor clorurați ai benzenului folosind o coloană capilară cu Carbowax 20 M. Lungimea coloanei = 5 m, diametrul interior = 0,2 mm, eluant — azotul pur, cu un debit de 1,1 ml/min. Temperatura programată în intervalul 70—200°C cu 5°C/min. Temperatura la injector 300°C. Cantitatea de probă introdusă în aparat — 0,15 μl.

Componenți separați: *1* — benzen; *2* — clorbenzen; *3* — *m*-diclorbenzen; *4* — *p*-diclorbenzen; *5* — *o*-diclorbenzen; *6* — 1,3,5-triclorbenzen; *7* — 1,2,4-triclorbenzen; *8* — 1,2,3-triclorbenzen; *9* — 1,2,4,5-tetraclorbenzen; *10* — 1,2,3,5-tetraclorbenzen; *11* — 1,2,3,4-tetraclorbenzen; *12* — pentaclorbenzen; *13* — hexaclorbenzen.

Carbowax 20 M și lungimea de 5 m. Deși realizează o separare foarte bună, timpul total de analiză nu depășește 15 min. Mărindu-se puțin debitul de azot sau temperatura inițială de lucru, se poate realiza o durată și mai mică a analizei pînă la circa 9—10 min. În general, coloanele cu Carbowax sînt mai eficace, separarea amestecului făcîndu-se la nivel de component individual, în timp ce pe coloana cu silicon elastomer 301, izomerii diclorurați meta și para se suprapun, avînd același volum de reținere. Acest lucru se poate observa foarte bine din cele două figuri în care sînt reproduse două cromatograme. Figura 1 prezintă cromatograma realizată în cazul folosirii coloanei cu silicon elastomer 301, iar figura 2-cromatograma obținută prin folosirea coloanei capilare cu Carbowax 20 M și cu lungimea de 5 m. Din compararea celor două figuri reiese clar că în cazul coloanei cu Carbowax 20 M atît separarea cît și timpul de eluare sînt avantajoase.

Tabela 1

VOLUMELE DE REȚINERE ALE COMPUȘILOR CLORURAȚI AI BENZENULUI ÎN CAZUL UTILIZĂRII CA FAZE STAȚIONARE A SILICONULUI ELASTOMER 301 ȘI CARBOWAXULUI 20 M. S-A CONSIDERAT VOLUMUL DE REȚINERE AL BENZENULUI CA FIIND EGAL CU 1

Component	T_f	Silicon elastomer 301	Carbowax 20 M		
			5 m coloană capilară	45 m coloană capilară	2 m coloană umplută
Benzen	80,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Clorbenzen	131,7	2,5	2,4	1,28	3,6
m-Diclorbenzen	173	10,0	6,0	1,71	7,9
p-Diclorbenzen	174,1	10,0	7,1	1,78	8,5
o-Diclorbenzen	180,5	11,7	7,9	1,92	9,4
1,3,5-Triclorbenzen	205	21,6	8,5	2,32	10,1
1,2,4-Triclorbenzen	210	24,8	9,9	2,6	12,0
1,2,3,-Triclorbenzen	218 —219	27,1	10,7	3,02	13,5
1,2,4,5-Tetraclorbenzen	240	34,0	12,1	3,41	14,5
1,2,3,5-Tetraclorbenzen	246	35,5	13,2	3,62	15,5
1,2,3,4-Tetraclorbenzen	254	37,6	13,7	3,9	16,3
Pentaclorbenzen	276	41,2	15,5	4,3	18,4
Hexaclorbenzen	320	45,6	19,5	5,53	21,4

Bibliografie

1. Shuji, Abe., Akira Hongo, Eiji, S. În: Bunseki kagaku, **16**, nr. 5, 1967, p. 399.
2. Selucky, M., Novak, J. și Janak, J. În: J. Chromat. **28**, nr. 2, 1967, p. 285.
3. Kanazawa Jun. În: Bunseki kagaku, **15**, nr. 9, 1966, p. 928.
4. Davis, A. și Joseph, H. M. În: Anal. Chem., **39**, nr. 8, 1967, p. 1016.
5. Pennington, S. și Meloan, C. E. În: J. Cromatogr. **27**, nr. 1, 1967, p. 250.

M. Moldovan și I. Horak

Determinarea fierului metalic al oxidului feros și al oxidului feric din arsură și din pulbere de fier redus

Cunoașterea conținutului de fier metalic, FeO și Fe_2O_3, este importantă pentru selecționarea diferitelor loturi de arsură (zgură din sudură) utilizate ca materie primă la fabricarea pulberii de fier prin metoda reducerii, cît și pentru determinarea gradului de reducere a pulberii de fier obținute.

Literatura de specialitate descrie numeroase metode de analiză pentru dozarea fierului metalic al oxizilor de Fe^{II} și Fe^{III}, ca, de exemplu: dezagregarea umedă a materialului cu HCl concentrat, însoțită sau nu de oxidarea cu HNO_3, cînd se determină fierul total; separarea fierului metalic cu ajutorul unui magnet; separarea chimică a fierului metalic, cu sulfat de cupru etc. Metodele enumerate nu au dat însă rezultate satisfăcătoare, fiind mai greoaie, și duc la o separare incompletă a componenților.

Metoda propusă în lucrarea de față este mai rapidă, precisă și comodă.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe separarea selectivă a fierului metalic de oxizii de fier cu care se află în amestec, cu ajutorul soluției de brom în etanol, care permite trecerea fierului metalic în soluție sub formă de bromură, conform reacției:

$$2Fe + 3Br_2 = 2FeBr_3$$

Soluția se filtrează printr-un creuzet filtrant G_4, după care din filtrat se precipită fierul cu amoniac, în prezența clorurii de amoniu:

$$FeBr_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4Br.$$

Precipitatul de $Fe(OH)_3$ se solubilizează cu HCl

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O.$$

Ionii Fe^{3+} aflați în soluție se determină iodometric prin titrare cu tiosulfat de sodiu.

Oxizii de fier reținuți pe filtru se dizolvă în acid clorhidric la cald, în atmosferă inertă. După răcire, ionii Fe^{2+} rezultați se titrează cu o soluție de vanadat de amoniu, în prezența acidului fenilantranilic (indicator).

Soluția de vanadat reacționînd ca un oxidant, ionii Fe^{2+} sînt trecuți în ioni Fe^{3+}.

$$2H_3VO_4 + 2FeCl_2 + 6HCl = 2VOCl_2 + 2FeCl_3 + 6H_2O.$$

În continuare se titrează iodometric Fe^{3+} total rezultat prin această oxidare plus ionii de Fe^{3+} rezultați prin dizolvarea Fe_2O_3 aflat în amestecul de oxizi. Fe^{3+} se calculează scăzînd din sumă Fe^{2+} titrat cu vanadat.

Reactivii folosiți

— Soluție proaspăt preparată de 2% brom în etanol absolut.
— Clorură de amoniu.
— Soluție de clorură de amoniu 2%.
— Amoniac (d = 0,91).
— Acid clorhidric (d = 1,19).
— Carbonat acid de sodiu.
— Soluție de carbonat acid de sodiu 7%.
— Soluție de vanadat de amoniu: într-un balon cotat de 1 litru se dizolvă 11,691 g vanadat de amoniu NH_4VO_3 în aproximativ 500 cm^3 apă, încălzind la 50°C. După răcire se completează la semn cu apă. Stabilirea factorului se face cu sulfat feroamoniacal.
— Soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n: în 1 000 cm^3 apă fiartă în prealabil și răcită se dizolvă 26 g tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) și 0,1 g carbonat de sodiu (Na_2CO_3). Factorul soluției se stabilește după 24 de ore cu o soluție 0,1 n de bicromat de potasiu.
— Iodură de potasiu.
— Soluție de acid fenilantranilic 0,2%.

Modul de lucru

Într-un pahar de laborator de 400 cm^3 acoperit cu o sticlă de ceas, se dizolvă 0,2 g probă fin mărunțită în 100 cm^3 soluție de brom 2% în alcool etilic absolut. Conținutul paharului se supune agitării cu ajutorul unui agitator magnetic timp de o oră.

Soluția se filtrează la trompă pe un creuzet filtrant G_4, la urmă spălîndu-se bine pereții interiori ai paharului și agitatorul cu alcool etilic absolut pînă la îndepărtarea completă a urmelor de brom și apoi cu apă; în creuzetul filtrant sînt reținuți oxizii, în timp ce fierul metalic din probă se află sub formă de bromură în filtrat.

a. *Determinarea fierului metalic*

Filtratul se transvazează cantitativ într-un pahar de laborator de formă înaltă de 600 cm^3, în care se adaugă 5 g NH_4Cl, după care soluția se încălzește pe baie de apă la aproximativ 80°C. Se precipită fierul cu amoniac adăugat în picături și sub agitare pînă la reacție slab alcalină. Soluția se lasă în continuare pe baia de apă timp de 30 min apoi se filtrează prin hîrtie de filtru cu porozitate medie, iar precipitatul se spală cu o soluție fierbinte de clorură de amoniu 2%. Pentru îndepărtarea completă a bromului, precipitatul se dizolvă în HCl 1:1 și se precipită fierul în condițiile arătate.

În cazul arsurii în care fierul metalic se găsește în cantități de maximum 3%, determinarea acestuia se face după caz:

— colorimetric cu o-fenantrolină, pentru un conținut mai mic de 1%;

— complexometric, pentru un conținut de 1—2%;

— iodometric, pentru un conținut mai mare de 2%.

În cazul pulberii de fier, în care conținutul de fier metalic este mai mare de 90%, precipitatul de $Fe(OH)_3$ se dizolvă în HCl 1 : 1 într-un balon cotat de 200 cm³, de unde se ia o cotă-parte de 50 cm³ pentru cel puțin două probe paralele și se introduce într-un vas conic de 750 cm³. Se diluează cu 100 cm³ apă, se corectează *p*H-ul soluției cu carbonat acid de sodiu cristalizat la aproximativ 1,5. În continuare se adaugă 5 g KJ, se lasă la întuneric 5 min, și apoi se determină conținutul de fier prin titrare cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N în prezența amidonului.

Calculul rezultatului:

$$\% \text{ Fe} = \frac{V \cdot F \cdot 0{,}5585}{m} \qquad (1)$$

în care:

V este consumul de tiosulfat de sodiu, cm³;
F — factorul soluției de tiosulfat 0,1 N;
m — masa probei luată în lucru, g.

b. *Determinarea oxizilor*

1. Creuzetul filtrant cu oxizi se introduce într-un vas conic cu gît larg, se adaugă 5—6 g carbonat acid de sodiu cristalizat și 100 cm³ HCl 1 : 1, după care se acoperă imediat gîtul vasului cu o pîlnie Göckel, în care se află o soluție de carbonat acid de sodiu 7%. Conținutul vasului conic se încălzește pînă la dizolvare, avînd grijă să se completeze, dacă este cazul, soluția din pîlnie, astfel încît în tot timpul dizolvării să se asigure o atmosferă inertă.

După dizolvare, soluția obținută se răcește și apoi i se adaugă 6—9 picături de soluție de acid fenilantranilic 0,2% și se determină conținutul de FeO prin titrare cu o soluție de vanadat de amoniu 0,1 N pînă la virarea indicatorului de la verde la roșu.

Calculul rezultatului:

$$\% \text{ FeO} = \frac{V_1 \cdot F_1 \cdot 0{,}7185}{m} \qquad (2)$$

în care:

V_1 este consumul de soluție de vanadat, cm³;
F_1 — factorul soluției de vanadat 0,1 N;
m — masa probei luată în lucru, g.

2. În continuare, soluției din care s-a determinat conținutul de FeO i se adaugă bicarbonat de sodiu pînă la corecția *p*H-ului la 1,5, apoi i se adaugă 5 g KJ, după care se determină conținutul de Fe_2O_3 prin titrare cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N, în prezența amidonului.

Calculul rezultatului:

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{V_2 \cdot F_2 \cdot 0{,}7985}{m} \qquad (3)$$

în care:

V_2 este consumul de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N;
F_2 — factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 N;
m — masa probei luată în lucru, g.

Fe_2O_3 calculat cu ajutorul formulei (3) este format din Fe_2O_3 existent inițial în masa probei și din Fe_2O_3 rezultat prin oxidarea de către vanadat a FeO existent în probă, deci:

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ real} = \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ calculat} - \% \text{ FeO} \cdot 1{,}11.$$

Discuții

În continuare se vor arăta pe scurt fazele de lucru ale vechii metode de determinare a fierului liber al oxidului feros și al oxidului feric din amestec, pentru a putea aprecia necesitatea unei noi metode de lucru.

Determinarea veche constă în trei faze distincte:

1. Determinarea fierului liber.
2. Determinarea oxidului feros.
3. Determinarea fierului total din care se scad valorile fierului liber și a oxidului feros pentru calcularea conținutului de oxid feric.

1. *Determinarea fierului liber*

a. Cu ajutorul magnetului, însă în cazul cînd materialul conține și magnetit, separarea cu magnet nu se poate aplica.

b. Separarea fierului liber din amestec prin fierbere cu o soluție de sulfat de cupru, conform reacției:

$$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$$

În cazul acestei metode determinarea se poate face:

I. Prin titrarea Fe^{2+} din $FeSO_4$ cu permanganat sau bicromat, după fierberea soluției cu praf de aluminiu, care are rolul de a îndepărta excesul de $CuSO_4$, în cazul acesta intervine o nouă separare prin fierbere, urmată de filtrare și spălare cu grijă a filtrului.

II. Prin determinarea colorimetrică a cuprului metalic pus în libertate prin reacția de înlocuire, determinare care cere, de asemenea, mult timp pentru pregătirea materialului în vederea colorimetrării nu este cantitativă deoarece o parte din cupru trece în soluție, datorită formării sărurilor de Cu^I solubile, deci se vor obține rezultate mai mici pentru fierul liber; în cazul materialelor analizate, cuprul este întotdeauna prezent, deci trebuie calculat înainte.

2. *Determinarea oxidului feros*

Dintr-o probă din care s-a îndepărtat fierul liber cu sulfat de cupru, se determină oxidul feros, prin dizolvarea materialului în acid clorhidric, în atmosferă inertă, și titrarea ionilor Fe^{2+} cu permanganat sau bicromat. Fierul liber trebuie îndepărtat, pentru că la dizolvarea lui se pune în libertate hidrogen, care reduce o parte din Fe^{3+} în Fe^{2+}, ceea ce duce la rezultate mărite pentru FeO. Trebuie să se țină seama, de asemenea, de prezența ionilor de Cu^{2+} care s-au introdus la fierberea materialului cu sulfat de cupru. Aceștia rămîn sub formă de cupru metalic împreună cu oxizii de fier și deranjează determinarea lor. Pentru a îndepărta cuprul metalic, se poate face o spălare cu o soluție fierbinte de KCN 20%, care trece cuprul metalic în $K_2[Cu(CN)_4]$ solubil — urmează o filtrare și spălare prelungită cu apă fierbinte. Metoda este dezavantajoasă din cauza întrebuințării unei soluții concentrate de substanță toxică. Se mai poate evita

Tabela 1

Nr. crt.	Fe liber determinat cu $CuSO_4$	Fe liber determinat cu Br_2	Diferența	FeO determinat cu vanadat	Fe_2O_3 determinat cu tiosulfat	Fe total determinat cu bicromat	Fe total calculat din val. 2, 4, și 5	Diferența
0	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,14	1,17	0,03	64,88	33,00	73,72	74,56	0,84
2	0,98	1,11	0,13	64,52	30,59	73,16	72,65	0,51
3	1,84	1,91	0,07	65,95	31,91	74,28	75,24	0,96
4	—	—	—	55,97	41,68	71,62	72,65	1,03
5	2,98	3,07	0,08	56,33	38,45	72,60	73,74	1,14
6	2,15	2,23	0,08	65,74	26,63	74,83	74,05	0,78
7	—	—	—	40,56	59,41	73,72	73,07	0,65
8	—	—	—	62,68	36,63	73,60	73,34	0,26

Tabela 2

Nr. crt.	O_2 calculat din FeO și Fe_2O_3	Pierderea în H_2 după 2 ore	Diferența
1	23,55	24,20	0,65
2	24,35	24,20	0,15
3	24,24	22,69	0,55
4	24,99	24,87	0,12
5	24,04	24,20	0,16
6	23,53	24,20	0,67
7	26,28	25,20	1,08
8	24,96	23,90	1,06

Din cauza dificultății de a determina oxidul feros prin vechea metodă, în laboratorul nostru s-a determinat numai fierul total și fierul liber. În cazul zgurelor, fierul liber s-a separat cu magnet, iar din țundăr, cu sulfat de cupru. În cazul pulberilor de fier, determinarea fierului liber nu a dat rezultate bune, deoarece acesta, fiind în cantitate foarte mare, a trebuit să se facă o fierbere prelungită cu sulfat de cupru și se depunea o cantitate prea mare de cupru metalic; de asemenea, soluția obținută trebuia fiartă prelungit cu praf de aluminiu, și rezultatele nu erau reproductibile.

Tabela 3

ANALIZA PULBERII DE FIER REDUS

Materialul	Fe total determinat	Fe metalic	FeO	Fe_2O_3	Fe total calculat	Diferența
Pulbere suedeză lot. I	98,50	96,76	2,55	—	98,74	0,24
Pulbere suedeză lot. II	98,96	98,52	0,52	—	98,92	0,04
Pulbere FREM lot. I	98,40	94,56	3,82	0 26	98 50	0,10
Pulbere FREM lot. II	97,94	91,94	6,41	1,19	97,74	0,20
Pulbere FREM lot. III	96,40	90,92	4,56	2,90	96,46	0,06

influența cuprului din amestecul de oxizi prin dizolvare în acid clorhidric 1:2, diluție care să nu permită dizolvarea cuprului; această metodă nu a dat rezultate, deoarece oxizii nu se dizolvă complet în acizi diluați.

3. *Determinarea oxidului feric*

Cantitatea de oxid feric se calculează din determinarea fierului total pentru care se face o dizolvare separată, și din această valoare se scade valoarea oxidului feros și a fierului.

Concluzii

Comparînd cele două metode se poate trage concluzia că metoda nouă este:

— mai rapidă, pentru că se face o singură dizolvare în loc de trei dizolvări;

— este mai comodă, pentru că nu se lucrează cu cianură; cu brom se face o agitare la rece; se elimină o serie de fierberi și filtrări;

— este mai precisă, pentru că componenții se titrează și se calculează direct, nu prin diferență din alte rezultate.

În concluzie, punerea la punct a noii metode a fost de un real folos pentru uzina noastră, pentru că, determinînd valoarea oxidului feros și a oxidului feric din țundăr, s-a dat posibilitatea de a se alege un țundăr (arsură) corespunzător și s-a putut conduce mai eficient reducerea cunoscînd compoziția precisă a materialului de plecare. De asemenea, s-a permis clasificarea sorturilor de pulberi rezultate care nu trebuiau să conțină Fe_2O_3 și foarte puțin FeO.

Valorile din tabela 1 corespund sorturilor de arsuri din diferitele secții din uzina noastră.

Deoarece prin vechea metodă nu s-au putut obține rezultate bune pentru FeO și Fe_2O_3, rezultatele obținute prin noua metodă pentru acești componenți s-au comparat cu valorile obținute prin determinarea oxigenului prin arderea probei în curent de hidrogen timp de două ore. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 2.

Bibliografie

1. Sant, B. R., Prasad, T. P. Determination of metalic iron (II) oxide and iron (III) oxide in a mixture. În: Talanta, 15, 1968, p. 1 483—1 486.
2. Charlot, C., Bézier, D. Méthodes modernes d'analyse quantitative. Minerale. Paris, 1945.
3. Mika, I. Metallurgische Analysen. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1964.
4. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. de stat didactică și pedagogică, București, 1962.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

I. Grecu, M. Bojiță: **O nouă metodă de determinare a sulfatului de guanetidină**

Sulfatul de guanetidină este o pulbere cristalină, incoloră, fără miros, ușor solubilă în apă, puțin solubilă în alcool, insolubilă în eter și cloroform cu p.t. = 276—281°C [3]. A fost introdusă în terapeutică sub denumirea de Ismelin, Guanetidină și este frecvent folosită datorită acțiunii sale hipotensive [4, 6].

Avînd în molecula sa o grupare de guanetidină, monosubstituită, substanța are un caracter bazic accentuat, datorită stabilizării ionului prin conjugare [5].

În literatura de specialitate sînt descrise puține metode de determinare a guanetidinei, dintre care se semnalează o metodă spectrofotometrică [2] și una cromatografică aplicată la produse biologice [7].

Metoda care se propune se bazează pe formarea picrolonatului de guanetidină la tratarea guanetidinei, dizolvate în apă, cu o soluție saturată la cald de acid picrolonic.

Precipitatul obținut, în care raportul de combinare guanetidină: acid picrolonic este de 1:2, a fost prelucrat gravimetric și fotometric.

Modul de lucru

O cantitate exact cîntărită de sulfat de guanetidină (0,08—0,1) se dizolvă în 25—30 ml apă distilată și se tratează cu un exces de soluție saturată la cald de acid picrolonic (60—70 ml). Precipitatul format se încălzește pe baie de apă 10 min, pentru sedimentare, după care se răcește și se filtrează printr-un creuzet filtrant de sticlă G_4. Aducerea precipitatului pe creuzet se face cu filtratul, apoi se spală cu 6—10 ml apă distilată rece. Se usucă la etuvă la 105°C, pînă la greutate constantă.

Factorul de transformare $f = 0{,}40788$, $\log f = \bar{1}{,}61048$.

Cîteva din rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1.

La determinarea fotometrică a sulfatului de guanetidină s-a preparat o soluție-etalon dizolvînd 0,17 g picrolonat de guanetidină în 30 ml. DMF și completînd la semn cu alcool etilic, pînă la 100 ml Întocmirea curbei etalon se face în modul următor: în 10 baloane cotate de 25 ml. se măsoară, cu ajutorul unei biurete, 1—10 ml din soluția-etalon și se completează la semn cu alcool etilic. Citirea extincțiilor s-a efectuat la un fotometru F.E.K. —56, la filtrul 4 ($\lambda = 440$), în cuve de 3 cm; ca martor s-a folosit o soluție DMF-alcool 1:3.

Valorile extincțiilor în funcție de concentrație (curba-etalon) sînt trecute în figura 1.

Variația extincției în funcție de filtru este dată în figura 2.

Culoarea este stabilă timp de peste două ore într-un domeniu de pH 4—8.

În cazul determinării sulfatului de guanetidină din comprimate care conțin 0,01 g substanță activă [sulfat de 2-(octahidro-1′-azocini)], pe comprimat, se lucrează în modul următor: sînt pulverizate bine la mojar 20—30 de comprimate, din pulberea

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ

Nr. determinărilor	Guanetidin sulfat cîntărit	Picrolonat de guanetidină cîntărit	Guanetidină sulfurică găsit		Eroare față de $\bar{X}$	Rezultatele calculului statistic
			g	%		
1	0,12946	0,31728	0,12940	99,59	+0,02	$\bar{X} = 99{,}93$
2	0,10900	0,26714	0,10920	100,18	+0,25	$\bar{S} = \pm 0{,}035$
3	0,09854	0,24148	0,09846	99,92	—0,01	$\bar{S}_x = 0{,}010$
4	0,08968	0,21962	0,08957	99,87	—0,06	
5	0,09735	0,23850	0,09727	99,91	—0,02	$\alpha = 0{,}95$
6	0,07894	0,19345	0,07889	99,93	0,00	$t_\alpha = 2{,}20$
7	0,08864	0,21710	0,08854	99,89	—0,04	$A = 99{,}93 \pm 0{,}073$
8	0,09750	0,23932	0,09760	100,11	+0,18	
9	0,11330	0,27745	0,11315	99,87	—0,06	
10	0,10860	0,26574	0,10840	99,81	—0,12	
11	0,11654	0,28531	0,11636	99,84	—0,09	
12	0,09320	0,22818	0,09306	99,85	—0,08	

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA FOTOMETRICĂ

Nr. determinărilor	Guanetidină sulfurică cîntărită	Picrolonat de guanetidină	Eroare relativă, %
1	0,12946	0,13068	+0,94
2	0,10900	0,10820	—0,73
3	0,09623	0,09592	—0,22
4	0,11422	0,11392	—0,26
5	0,10868	0,10898	+0,28
6	0,09854	0,09762	—0,93
7	0,08968	0,08896	—0,80
8	0,09735	0,09684	—0,52
9	0,07894	0,07920	+0,33
10	0,09986	0,09922	—0,64

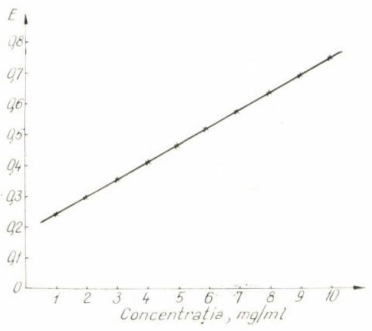


Fig. 1. Valorile extincției în funcție de concentrație (curba etalon).

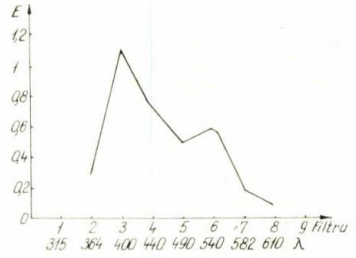


Fig. 2. Variația extincției în funcție de filtru.

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA FOTOMETRICĂ DIN COMPRIMATE FARMACEUTICE

Nr. determinărilor	Pulbere din comprimate cîntărită	Guanetidină sulfurică conținută	Guanetidină sulfurică găsită	Eroare relativă	Guanetidină sulfurică găsită pe comprimat
1	0,80626	0,06674	0,06560	—1,67	0,009828
2	0,88102	0,07293	0,07000	—4,01	0,009598
3	0,90256	0,07472	0,07221	—3,35	0,009665
4	1,02093	0,08451	0,08238	—2,85	0,009214
5	1,00557	0,08324	0,08085	—2,87	0,009614
6	1,26300	0,10454	0,10210	—2,33	0,009765
7	0,98738	0,08174	0,07935	—2,92	0,009708
8	0,99660	0,08250	0,07989	—3,16	0,009684
9	1,23600	0,10231	0,09988	—2,37	0,009762
10	0,96328	0,07974	0,07764	—0,63	0,009737

Tabela 4

REZULTATELE INTERMEDIARE ALE CALCULULUI STATISTIC PRIN METODA REGRESIILOR

Nr. crt.	X mg. Guanetidină	Y Extincția	X^2	Y^2	$X \cdot Y$	$X + Y$	$(X + Y)^2$
1	129	1,070	16 641	1,1449	138,03	130,070	16918,2049
2	109	0,910	11 881	0,8281	99,19	109,910	12080,2081
3	98	0,820	9 604	0,6724	80,36	98,82	9765,3924
4	90	0,760	8 100	0,5776	68,40	90,760	8237,3776
5	97	0,810	9 409	0,6561	78,57	97,810	9566,7961
6	79	0,660	6 241	0,4356	52,14	79,660	6345,7156
7	100	0,835	10 000	0,6972	83,50	100,835	10167,6972
8	109	0,908	11 881	0,8245	98,97	109,908	12079,7645
9	114	0,950	12 996	0,9025	108,30	114,950	13231,5025
10	96	0,800	9 261	0,6400	76,80	96,800	9370,2400
Total	1 021	8,523	105 969	7,3789	884,26	1 029,523	107744,8989

bine omogenizată se cîntărește la balanța analitică 0,8—0,9 g care se tratează ca în modul descris.

Cîteva din rezultatele obținute la determinarea sulfatului de guanetidină prin metoda fotometrică ca atare sau din comprimate sînt trecute în tabelele 2 și 3. În tabela 4, sînt trecute rezultatele prelucrării statistice a datelor obținute la determinarea fotometrică prin metoda regresiei [1].

Coeficientul de regresie r s-a calculat după formula:

$$r = \frac{\left[\frac{1}{n}\Sigma(XY)\right] - X^{-} Y^{-}}{\sigma_x \cdot \sigma_y}$$

obținîndu-se $r = 97$, ceea ce arată dependența liniară dintre extincție și concentrație, precum și reproductibilitatea metodei propuse.

Abaterile-standard σ_x și σ_y au fost calculate cu ajutorul relațiilor:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\Sigma X^2}{n} - X^{-2}}\ ; \sigma_y = \sqrt{\frac{\Sigma Y^2}{n} - Y^{-2}}$$

Concluzii

Se descrie o nouă metodă gravimetrică și fotometrică de determinare a sulfatului de guanetidină.

Metoda se bazează pe formarea picrolonatului de guanetidină la tratarea substanței dizolvate în apă cu o soluție saturată de acid picrolonic. Metodele propuse sînt ușor de executat, suficient de exacte și folosesc reactivi uzuali.

1. Batuner, L. M. și Pozin, M. E. Metode matematice în tehnica chimică, Ed. tehnică, București, 1956, p. 486.
2. Bose, B. C. și Vijayvargiya, R. Spektrophetrsche Methode zur Bestimmung von Guanethidin, J. Pharmacy Pharmacol, India, **16**, 1964, p. 561—562.
3. Grecu, I. și Enescu, L. Ghidul farmacistului practician, Ed. medicală, București, 1967, p. 88, 210.
4. Herbst, H., Harper, N. S., Schlitt. ler, E., Druey, I., Marxer, A., Grasshof, H., Arcos, S. C. și Arcos, M, Forschritte der Arzneimittel forschung, Basel IV, 1962, p. 341.
5. Nenițescu, C. D. Chimie organică, I Ed. didactică și pedagogică, București, 1966.
6. * * * Symposium on guanethidin (Ismelin) — published by Ciba, 1960.
7. Tompset, S. L. Nachweis und Bestimmung hypotensiver Arzneimittel im menschlichen Serum, Acta Pharmacol. toxicol. (Köbenhevn), Edinburgh, Northem Gen. Hosp. Biochem. Labor., **19**, 1962, p. 365—367.

★ ★ ★

G. Balica și L. Ciobanu: **Contribuții noi la microdozarea fotocolorimetrică a acetonei.**

Dozarea acetonei se poate realiza fie prin metode chimice, fie prin metode fizico-chimice.

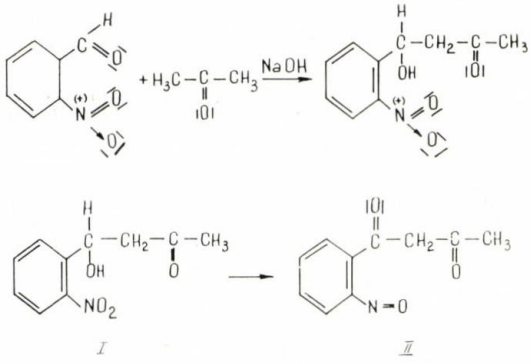
Exemple de metode chimice, menționate de literatura de specialitate, sînt: metoda iodometrică [1], metoda mercurimetrică [2], metoda prin oximare cu clorhidrat de hidroxilamină [3], metoda cu fenilhidrazină [4].

Metodele fizico-chimice folosite se bazează pe diferite reacții de culoare pe care le dă acetona cu aldehida salicilică [5], aldehida vanilică [6], fenolftalein-α-hidroxilsulfonatul de sodiu [7] și nitroprusiatul de sodiu împreună cu un aminoacid formează baza unei metode sensibile pentru determinarea acetonei în urină [8]. O altă metodă colorimetrică constă în reacția acetonei cu hipobromit, bromoformul rezultat dînd cu piridina, în soluție de etanol, o coloratie roșie; determinarea se face fotometric [9].

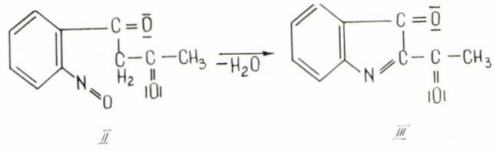
Pe baza faptului că *o*-nitrobenzenaldehida formează cu acetona, în mediu alcoolic, indigo, cu randament cantitativ (procedeul Bayer de sinteză a indigoului), cîțiva cercetători au utilizat această reacție pentru decelarea acetonei [10, 11].

Deoarece majoritatea metodelor colorimetrice pentru dozarea acetonei sînt destul de laborioase, necesitînd un timp relativ lung, autorii au încercat să folosească reacția de formare a indigoului pentru determinarea cantitativă a acetonei.

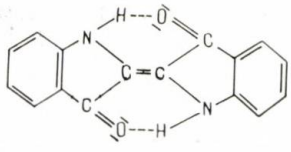
Reacţiile chimice care au loc la dozarea acetonei sînt următoarele: [12 a, b]. Iniţial are loc formarea unui produs de adiţie (I) (cetonă-*o*-nitrofenil, lactică, care, în mediu alcalin, suferă o oxido-reducere intramoleculară, datorită funcţiunii nitro:



În produsul rezultat (II) se produce apoi o condensare intramoleculară, datorită metilenului activ şi a funcţiei nitrozo din poziţia orto.



Produsul intermediar (III) este instabil; are loc o eliminare de grupă acetil (—C—CH_3) şi rezultă:



Indigo (forma „*trans*")

Reactivii necesari

1. Soluţie alcoolică de *o*-nitrobenzaldehidă 1%.
Se păstrează numai în sticle brune şi la loc răcoros şi întuneric. Sub influenţa luminii, *o*-nitrobenzaldehida suferă o izomerizare fotochimică ducînd la acid *o*-nitrozobenzoic.
2. Soluţie etalon de acetonă 0,1%. Titrul soluţiei etalon se determină prin metoda oximării (13).
3. Soluţie de hidroxid de sodiu 30%.

Modul de lucru

Pentru a se stabili condiţiile de lucru s-a studiat fotocolorimetric cinetica reacţiei de formare a indigoului în funcţie de timp. Într-un balon cotat de 25 ml, s-au precipitat 0,2 ml acetonă de aproximativ 1%; s-au adăugat 0,5 ml de *o*-nitrobenzaldehidă 1% şi 0,5 ml NaOH 30%. S-a adus la semn cu apă distilată şi s-a urmărit variaţia extincţiei de la 20 la 60 min.- S-a lucrat cu spectrofotometrul „Specol" la 405 mμ şi cuvă de 1 ml. Rezultatele sînt date în figura 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Acetonă determinată prin metoda oximării, mg	Acetonă găsită, mg	Eroare absolută, mg ΔS	Eroare relativă, % Er
1	0,4385	0,443	+0,0045	+1,0
2	0,4385	0,442	0,0035	+0,80
3	0,4385	0,440	0,0015	+0,35
4	0,4385	0,450	+0,0115	+3,6
5	0,4385	0,440	+0,0015	+0,35
6	0,4385	0,442	+0,0035	+0,8
7	0,4385	0,440	+0,0015	+0,35
8	0,4385	0,437	—0,0015	—0,34
9	0,4385	0,436	—0,0025	—0,57
10	0,4385	0,440	+0,0015	+0,35

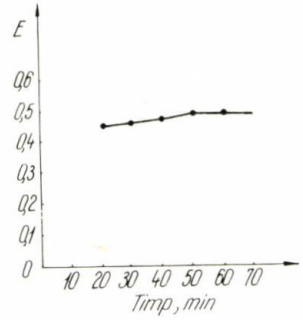


Fig. 1.

Aşa cum reiese din figura 1, extincţia este constantă numai la 50 min de la adăugarea reactivilor.
Se pipetează 0,1, 0,2, 0,3 . . . 1 ml soluţie etalon de acetonă într-un balon cotat de 25 ml, după care se adaugă 0,5 ml *o*-nitrobenzaldehidă 1% şi 0,5 ml NaOH 30%. După ce se ţine la întuneric 50 min, se aduce la semn cu apă distilată şi se fotocolorimetrează la 405 mμ cu cuva de 0,5 ml. Curba de etalonare este reprezentată în figura 2.

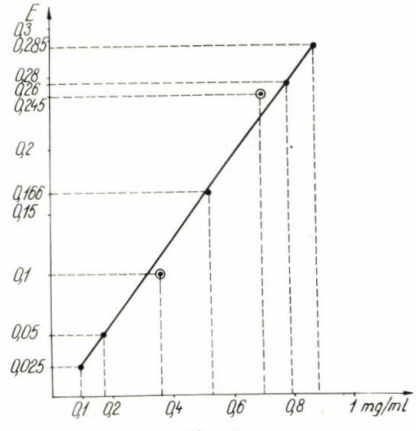


Fig. 2.

Reproductibilitatea dozării acetonei prin metoda cu *o*-nitrobenzaldehidă s-a efectuat la o probă de acetonă dozată prin metoda oximării. Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 1.

Calculul metodei

Prin interpolarea valorilor extincţiilor probelor analizate pe graficul curbei de etalonare se poate stabili cantitatea de acetonă existentă în partea alicotă luată din proba recoltată. Pentru prelucrarea rezultatelor analitice în mod statistic, s-au obţinut ÷ [14]:

$$\bar{X} = 0{,}4410$$

$$S_{\bar{x}} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$$

$$S^2 = 1{,}46 \cdot 10^{-5}$$

Pentru $P = 95\%$; $K = 9$; $t_{95\%} = 2{,}26$

$$\Sigma = t_{S\bar{X}} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$$

Deci:

$$(\bar{X} - A) < t_{S\bar{X}}\ ;\ 0{,}0025 < 0{,}0027$$

Aşadar, metoda de microdozare fotocolorimetrică a acetonei este suficient de exactă.

Concluzii

S-au stabilit condiţiile de lucru pentru microdozarea acetonei cu *o*-nitrobenzaldehidă, fotocolorimetric.

Metoda fiind rapidă, comodă şi precisă, este adecvată pentru microdozarea acetonei din diverse noxe, ape chimic impure şi din medii biologice etc.

1. Mesiinger, I. În: Ber. **21**, 1888, p. 3 366.
2. *a)* Denigès, G. În: C.R. **127**, 1898, p. 963.
   b) Denigès, G. În' Ann. Ch. **12**, 1907, p. 400.
3. Bennet, A. În: Analyst **34**, 1909, p. 14.
4. Strache, I. În: Monatsh **12**, 1891, p. 530.
5. Nichitin, E., Berpşinshi, S. În: J. Pricl. Him. **10**, 1937, p. 755.
6. Bückstrom, H. În: Z. Anal. Chem. **123**, 1942, p. 96.
7. Monsche, J., Vidal, S., Svilla, V. În: Rev. espan. fisiol. **6, 5**, 1950, p. 9; Chem. Abstr. **44**, 1950, p. 10 033.
8. Nicholls, R., Fonner, D. În: Brevet american 2577978, 1951.
9. Sedicev, V. În: Collection Czehoslov. Chem. Commun. **23**, 1958, p. 85. Chem. Listy, **51**, 1957, p. 63.
10. Penzoldt, G. În: Z. Anal. Chem. **24**, 1885, p. 147.
11. Adams, C. şi Nicholls, R. În: Z. Anal. Chem. **89**, 1932, p. 370.
12. *a)* Tănăsescu, I. şi Georgescu, A. În: Bull. Soc. Chim. France, **51**, 1932, p. 234; Sur le méchanisme de formation de l'indigo dans la synthése de O. Bayer.
    b) Neniţescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică, Ed. IV, **II**, Ed. tehnică, Bucureşti, p. 648–650.
13. Albert, F. şi Greff, C. În: Analiza Chimică organică, Ed. tehnică, Bucureşti 1962, p. 240–241.
14. Liteanu, C. Chimie Analitică Cantitativă (Volumetria). Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, p. 19.

N. Teodorescu și Ecaterina Tudor

VII. O nouă metodă pentru dozarea acidului *p*-aminobenzoic (vitamina H′, P.A.B.)

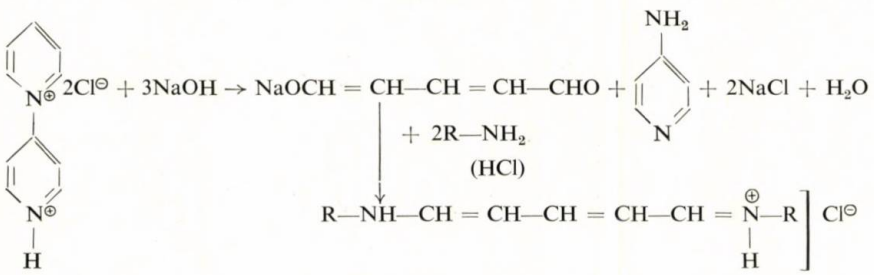
Acidul *p*-aminobenzoic, un medicament cu un domeniu larg de întrebuințare (în terapia riketsiozelor, dermatologie, intoxicațiile cu compuși organici ai arseniului etc.), este o substanță cristalizată fin, fără culoare și miros, cu gust acru și amar, ușor solubilă în apă, în solvenți organici și în soluții diluate de acizi și baze.

Pentru dozarea acestui produs, literatura de specialitate indică atît metode chimice [1—4], cît și metode fizice [5—8].

În lucrări publicate anterior [9—12], s-a arătat că substanțele cu funcție amină primară liberă reacționează cu aldehida glutaconică și formează combinații colorate, solubile sau greu solubile. Această reacție a fost aplicată în această lucrare pentru determinarea acidului *p*-aminobenzoic.

Principiul metodei

Aldehida glutaconică rezultă prin tratarea succesivă a clorhidratului clorurii de N-piridil-piridiniu cu hidroxid de sodiu, și apoi cu acid clorhidric. Acesta se descompune în mediu alcalin prin desfacerea unuia din ciclurile piridinice, formînd astfel aldehida glutaconică — sarea de sodiu a formei enolice [13]. La acidulare se eliberează aldehida glutaconică, care reacționează cu acidul *p*-aminobenzoic; rezultă o aldimină colorată, un produs azometinic de forma bazelor Schiff. În condițiile experimentale stabilite de autori se obține o combinație de culoare galbenă-portocalie:



Apariția efectului batocrom (de la incolor la culoarea galbenă-portocalie) face posibilă dozarea fotocolorimetrică a substanței studiate.

Reactivii necesari

— Soluție apoasă 1% din clorhidratul clorurii de N-piridil-piridiniu (preparat după indicațiile literaturii de specialitate [14—15]).

— Soluție de hidroxid de sodiu 2N.

— Soluție de acid clorhidric 2N.

Modul de lucru

Se prepară soluții apoase de P.A.B. de concentrații diferite (50—140 μg/ml). Într-un balon cotat de 25 ml se introduc succesiv 1 ml soluție de acid *p*-aminobenzoic, 1 ml soluție de reactiv (clorhidratul clorurii de N-piridil-piridiniu), 2 ml soluție de hidroxid de sodiu 2N și 3 ml soluție de acid clorhidric 2N, apoi se aduce la semn cu apă distilată.

Pentru determinarea absorbanței s-a folosit colorimetrul spectral „Spekol" Zeiss-Jena.

Lungimea de undă la care se poate executa dozarea s-a stabilit prin încercări cu soluția de concentrație medie (din seria de soluții preparate) față de o probă-martor, care s-a preparat în aceleași condiții și care conține toți reactivii, în afara substanței de dozat. Proba de P.A.B. prezintă o absorbanță maximă cînd $\lambda = 530$ nm (cuva = 1 cm).

Variația absorbanței în funcție de concentrație

Mărimea probei care se dozează (μg/ml) și valoarea absorbanței sînt cei doi parametri cu ajutorul cărora s-a întocmit curba-etalon reprezentată în figura 1. Se constată că legea Lambert-Beer are domeniul de aplicabilitate în limitele 50—140 μg P.A.B./ml.

Variația absorbanței în funcție de timp

Pentru a studia stabilitatea în timp a produsului colorat, s-a efectuat citirea absorbanței la una dintre probe la intervale egale de timp (din 5 în 5 min). Se constată că reacția dintre acidul *p*-aminobenzoic și aldehida glutaconică decurge cu viteză mică; reacția este totală după 35 min de la executarea ei, după cum se vede din figura 2.

S-a executat un calcul statistic asupra rezultatelor obținute la dozare, după indicațiile din literatură [16—17]. În tabela 1 sînt indicate datele de bază ale dozării (mărimea probei și absorbanța corespunzătoare) și datele prelucrării statistice.

Abaterile-standard (σ_x și σ_y) au fost calculate cu ajutorul expresiilor:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\Sigma x^2}{n} - \bar{X}^2} = 28{,}72$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\Sigma y^2}{n} - \bar{Y}^2} = 0{,}0918$$

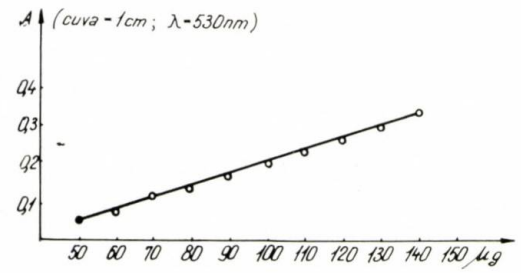


Fig. 1. Variația absorbanței în funcție de concentrație (domeniul de aplicabilitate al legii Lambert-Beer).

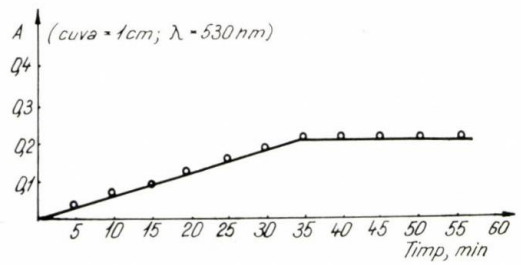


Fig. 2. Variația absorbanței în funcție de timp.

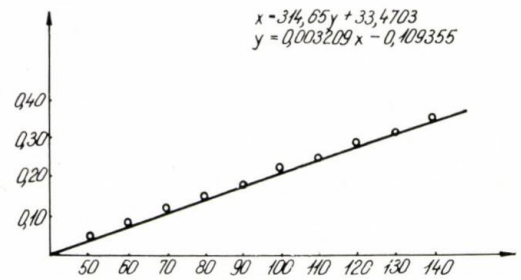


Fig. 3. Dependența dintre concentrație și absorbanță (rezultată din calculul statistic).

Tabela 1

Nr. crt.	x μg	y absorbanța	Datele prelucrării statistice
1	50	0,052	$n = 10$
2	60	0,084	$\bar{X} = 95$
3	70	0,115	$\bar{Y} = 0{,}1955$
4	80	0,146	
5	90	0,178	$\sigma x = 28{,}72$
6	100	0,211	$\sigma y = 0{,}0918$
7	110	0,244	$r = 1{,}006$
8	120	0,274	
9	130	0,309	$x = 314{,}65\ y + 33{,}4706$
10	140	0,342	$y = 0{,}003209\ x - 0{,}109355$

Coeficientul de corelație r s-a calculat astfel:

$$r = \frac{\left(\frac{1}{n}\Sigma xy\right) - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{\sigma_x \cdot \sigma_y} = 1{,}006$$

Deoarece coeficientul de corelație r este egal cu 1,006, înseamnă că există o dependență liniară între concentrație și absorbanță. Ecuațiile care redau cel mai bine dependența între mărimea probei și absorbanță și care s-au obținut printr-o analiză de regresie liniară sînt:

$$y - \bar{Y} = r\frac{\sigma_y}{\sigma_x}(x - \bar{X}) \qquad (y \text{ funcție de } x)$$

$$x - \bar{X} = r\frac{\sigma_x}{\sigma_y}(x - \bar{Y}) \qquad (x \text{ funcție de } y)$$

Aceste ecuații reprezintă două drepte concurente, care formează între ele un unghi α, cu tangenta:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{m_2 - m_1}{1 + m_1 m_2} = -0{,}000037$$

În această relație, m_1 și m_2 reprezintă *coeficienții unghiulari ai dreptelor* și se calculează astfel:

$$m_1 = r\frac{\sigma_y}{\sigma_x} = 0{,}003215\,;\ m_2 = \frac{1}{r} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} = 0{,}0031773$$

Pentru $\operatorname{tg}\alpha = -0{,}000037$, rezultă că unghiul dintre cele două drepte este de 0,18 min, deci dreptele practic se confundă, după cum se poate vedea din figura 3.

Concluzii

1. S-a stabilit o nouă metodă pentru dozarea fotocolorimetrică a acidului *p*-aminobenzoic, pe baza reacției dintre această substanță și aldehida glutaconică (în mediu acid).

2. Tehnica determinării este simplă, iar sensibilitatea reacției permite dozarea unor cantități mici de substanță; legea Lambert-Beer este respectată cînd probele sînt cuprinse în domeniul 50—140 μg/ml.

3. Datele prelucrării statistice arată că metoda este exactă.

4. Deoarece prepararea reactivului (clorhidratul clorurii de N-piridil-piridiniu) nu ridică probleme deosebite, metoda se poate aplica în orice laborator pentru controlul substanțelor medicamentoase.

Bibliografie

1. * * * Farmacopeea Română, Editura medicală, București, 1965, p. 40.
2. * * * British pharmacopeia, London, 1963, p. 897.
3. * * * Farmacopeea S.U.A., New York, 1965, p. 940 și 1 014.
4. Albert, M., Cimpu, V., Vâleanu, M. și Rădulescu, El. În: Rev. Chim. **11**, nr. 12, 1966, p. 1 443.
5. Rindi, B. În: Boll. Ch. farm, **87**, 1948, p. 45.
6. Kreșkov, A. P., Seneț kaia, L. P. și Malikova, L. În: Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., nr. **54**, 1967, p. 122, din: Chem. Abst., **68**, nr. 12, 1968, 56 439 w.
7. Prasad, S. și Trivedi, J. În: Indian Chem. Soc., **44**, nr. 12, 1967, p. 1 073, din Chem. Abstr., **68**, nr. 16, 1968, 74 725 R.
8. Bhatnagar, S. K. În: Z. Anal. Chem., **239**, nr. 3, 1968, p. 163.
9. Ionescu-Matiu, Al., Maiorovici, Cr. și Teodorescu, N. În: Bul. Soc. St. farm. (România), 1943—1947, p. 53; ibidem, p. 55.
10. Ciogolea, Gh., Teodorescu, N., Morait, Gh. și Creangă, S. În: Farmacia, **12**, nr. 10, 1964, p. 593.
11. Teodorescu, N., Creangă, S. și Zuchi, Gh. În: Farmacia, **15**, nr. 4, 1967, p. 213.
12. Teodorescu, N. și Zuchi, Gh. În: Farmacia, **17**, nr. 10, 1969, p. 621.
13. Neniț escu, C. Chimia organică, **II**, Editura Didactică și pedagogică, București, 1968, p. 686.
14. Feigl, F., Anger, V. și Zappert, R. În: Mikrochemie, **16**, 1934, p. 67.
15. Bowden, K. și Green, P. N. În: J. Chem. Soc., 1954, p. 1 796.
16. Batuner, L. M. și Pozin, M. E. Metode matematice în tehnică, Editura tehnică, București, 1956, p. 486.
17. Steinbach, M. Prelucrarea statistică în medicină și biologie, Editura Academiei R.P.R., 1961, p. 233.

★ ★ ★ CRONICĂ ★ ★ ★

ÎNTRUNIREA EUROPEANĂ DE INGINERIE CHIMICĂ – 1970

În iunie 1970 a avut loc la Frankfurt pe Main (R. F. a Germaniei) întrunirea europeană de inginerie chimică — 1970, o manifestare complexă care a cuprins următoarele evenimente:

— ACHEMA 1970, al 16-lea congres și expoziție de inginerie chimică.

— Adunarea anuală 1970 DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen).

— Un simpozion internațional al Asociației internaționale de securitate socială.

— O adunare organizată de Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure.

— O adunare și o sesiune de comunicări organizată de Gesellschaft Deutscher Chemiker.

— Ziua forumului atomic german.

Deschiderea întrunirii europene a avut loc la 17 iulie 1970, prin cuvîntarea președintelui comitetului de onoare al întrunirii prof. E. Winnacker, președinte al DECHEMA, un nume bine cunoscut în chimie și tehnologia chimică. În continuare a vorbit E. Seibold (Kiel) despre fundul mării ca sursă de materii prime.

Adunarea anuală 1970 DECHEMA, care a avut loc de la 17 pînă la 24 iulie, a cuprins în programul său patru conferințe plenare și 24 de conferințe de ansamblu, dintre care se menționează: „Chimia și energia nucleară" (K. Winnacker, Frankfurt pe Main); „Studii de laborator și proiectarea unor cristalizoare industriale" (J. W. Mullin, Londra); „Probleme de înlăturare a nămolurilor anorganice industriale" (R. Braun, Zürich); Aluminiul și aliajele sale în industriile nucleare și chimice" (L. Clochey Paris), „O nouă documentare a literaturii, tehnico-științifice ca ajutor pentru tehnica chimică" (G. Loose, Frankfurt pe Main); „Nereversibilitatea proceselor și termodinamica clasică" (Z. Rant, Braunschweig); „Cele mai importante tendințe ale cercetării contemporane în tehnica și teoria amestecării" (P. Tausk, Praga); Automatizarea măsurărilor analitice; stadiu și tendințe de dezvoltare" (V. Gundelach, Frankfurt pe Main); Compuși organometalici drept catalizatori omogeni" (G. J. M. van der Kerk, Utrecht); „Petrochimia modernă și procedeele ei industriale" (K. Naumburg, Frankfurt pe Main).

Simpozionul internațional al Asociației internaționale de securitate socială, care s-a ținut între 18 și 20 iunie, a avut scopul de a prilejui un schimb internațional de experiențe cu privire la problemele de prevenire a accidentelor tehnice, cercetarea cauzelor accidentelor din industria chimică și prevenirea întîmplărilor dăunătoare sănătății. Astfel, în programul simpozionului s-au introdus teme de conferințe, ca: „Protecția personalului în industria chimică" (S. Balke, München), „Cooperarea pe plan internațional în domeniul prevenirii accidentelor", (International Labour Office and the International Social Security Association, Geneva); „Proiectarea și construcția în instalații chimice, cu luare în considerare în mod special a securității" (B. Marte, Lucerna), „Accidente cauzate de reacții chimice neașteptate" J. Zehr, Berlin). Discuțiile purtate pe marginea conferințelor au fost completate cu prezentări de filme cu teme de prevenire a accidentelor în industria chimică și a cauciucului.

Adunarea organizată de Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, care s-a desfășurat în ziua de 19 iulie, a fost deschisă de către președintele societății, Prof. W. Ludewig. S-au ținut conferințele plenare: „Teoria științifică a transferului de căldură — dezvoltare istorică și stadiul actual" (E. U. Schlünder, Karlsruhe); „Fizica interfețelor și ingineria chimică" (H. Nassenstein, Leverkusen).

Adunarea organizată de Gesellschaft Deutscher Chemiker s-a ținut în ziua de 22 iunie. Cuvîntul de deschidere a fost rostit de președintele societății, prof. B. Timm.

Manifestarea a subliniat din nou strînsa legătură care există între chimiști și congresele ACHEMA. În timpul întrunirii au fost decernate distincții și premii pentru lucrări științifice deosebite.

Ziua forumului atomic german, care s-a ținut la 23 iunie 1970, a avut drept temă „Chimia și tehnologia elementelor transuranice". Ca atare, în program au fost cuprinse conferințe și comunicări cu teme, ca: „Obținerea și proprietățile transuranicelor", „Tehnologia plutoniului „Chimia transuranicelor" „Sinterizarea oxidului de plutoniu și a carburii de plutoniu", „Introducerea transuranicelor ca sursă de energie", „Separarea neptuniului". Cuvîntul de deschidere a manifestării a fost rostit de către președintele asociației Deutsches Atomforum, prof. K. Winnacker (Frankfurt pe Main).

Congresul ACHEMA 1970 a cuprins în programul său un număr de peste 200 de conferințe și comunicări cu privire la rezultatele cercetărilor științifice și dezvoltările înregistrate în diferitele sectoare ale industriei chimice, ca:

— *Noi procese în tehnologia chimică:* „Separarea și obținerea acetilenei prin procese de spălare din gazele de la obținerea alchenelor", „Îndepărtarea catalitică a oxigenului și oxidului de carbon din gaze", „O nouă metodă de producere a azotului pur cu ajutorul sitelor moleculare", „Sulfoxidarea alchenelor cu raze γ", „Noi procedee de obținere de materiale electroizolante din produse petroliere", „Benzen prin hidrodezalchilare directă", „Un nou procedeu pentru separare de substanțe prin cristalizare", „Accelerarea reacțiilor chimice prin mărirea suprafeței într-un reactor", „Procedeu pentru obținerea acidului sulfuric după schema Co", „Probleme operative la obținerea unor viscozități intrinseci ridicate în timpul producerii topiturilor de poliesteri" etc.

— *Tehnici de măsurare electrochimice:* „Proprietăți și aplicații ale unor electrozi ionsensibili", „Electrozi, membrană ionselectivi", „O nouă metodă electrochimică, rapidă, pentru determinarea zaharurilor reducătoare" etc.

— *Ape, gaze, deșeuri:* Noi catalizatori în formă de fagure pentru purificarea gazelor reziduale", „Îndepărtarea bioxidului de sulf din gaze cu ajutorul unui absorbent solid", „Poluarea industrială, aspecte: tehnică, reglementare și costuri". „Schimb ionic continuu după un procedeu în contracurent modern", „Transport ionic preferențial prin membrane schimbătoare de ioni cu ajutorul electrodializei", „Controlul unei instalații biologice de purificare a apelor reziduale industriale" etc.

— *Schimb de căldură:* „Conducerea căldurii prin strat fix străbătut de gaze", „Principiile și aplicațiile în tehnică ale conductelor termice", „Condensarea vaporilor în prezența gazelor inerte" etc.

— *Rectificare:* „Contribuție la valorificarea energetică a procesului de rectificare", Aparat experimental de distilare sub vid", „Separare economică propilenă-propan", „Coloană de extracție cu talere vibratorii", „Separare prin difuziune termică" etc.

— *Uscare:* „Uscarea de solvenți cu adsorbanți superactivi"; „Controlul umidității reziduale în tehnica uscării", „Considerații cu privire la alegerea procedeelor de separare în tehnică" etc.

— *Transportul și separarea particulelor:* „O nouă metodă pentru determinarea capacității pentru centrifuge tubulare verticale", „Reglarea unor centrifuge verticale", „Pompe și compresoare în instalații de electroliză din industria clorosodicelor" „Filtre cu diametrul porilor exact măsurat", „Noi procedee de sitare și site, folosind materiale elastomere și combinate" etc.

— *Amestecare:* Caracteristicele unui procedeu de reglare digital la amestecarea continuă", „Noi dispozitive de amestecare pentru realizarea unei turbulențe libere", „Amestecarea cu lichide viscoase", „Asupra posibilităților de introducere a amestecătorului intensiv, în contracurent, în tehnologia de fabricație" etc.

— *Gruparea și prelucrarea datelor măsurate:* „Obținerea și aplicarea radionuclidelor solubile în ulei pentru cercetarea în industrie", „Analizor magnetic continuu pentru FeO în aglomerat", „Posibilități pentru măsurarea și reglarea continuă în producție", „Măsurări fotoelectronice de extincție și turbidimetrice", „Rolul în prezent și în viitor al analizoarelor de procese în industria chimică", „Sesizarea și cercetarea corpurilor în suspensie, în aer și gaze reziduale, prin măsurări de difracție", „Experiențe în producție cu calculatoare electronice pentru procese", „Dirijarea și reglarea coloanelor de rectificare cu simulatori digitali și hibrizi", „Un algoritm diferențial pentru programe posinominale", „Calcularea reactorilor

chimici cu sistem integrat de programare" etc.

— *Măsurări de nivel și de debit:* „Metode pentru măsurarea și reglarea unor debite mici în laborator și producție", „Determinarea cantităților și urmărirea proceselor de amestecare cu indicatori radioactivi etc.

— *Aparate fizice cu scală mare de laborator (cromatografie de gaze, spectroscopie de masă, spectrometrie de microundă, optică electronică):* „Stadiul actual al radiocromatografiei — evaluarea pe cale automată a cromatogramelor de gaze, pe strat subțire, pe hîrtie și pe coloană"; „Aplicații ale cromatografiei în fază lichidă", „Cercetări termoanalitice simultane în domeniul de temperatură de la —150 pînă la +2 400°C", „Cercetarea structurilor plastice prin spectroscopie dielectrică" etc.

— *Noi materiale de construcții pentru inginerie chimică:* „Sudura de legătură și de aplicare în construcția de reactoare și în tehnica temperaturilor joase, prin folosirea unor aliaje de nichel înalt aliate", „Aplicațiile tratamentului electrochimic al suprafețelor metalice în sectorul de producție a aparaturii pentru industria chimică", „Tăierea și sudarea cu laser de CO_2", „Rezistența la iradiere a materialelor plastice", „Materiale plastice de antifricțiune autolubrifiante", „Noi materiale din metale nobile, cu conținut de paladiu, pentru chimie și industria sticlei", „Oțeluri speciale pentru aparate și recipiente de presiune înaltă sudate", „Oțeluri de crom-nichel-molibden-cupru cu rezistență mare la coroziune", „Aliaje de zirconiu drept material de construcție în tehnica nucleară", „Folosirea unor materiale acoperite cu duroplaste în instalații pentru obținerea apei dulci din mare", „Cercetarea unor materiale ceramice de construcție la temperaturi ridicate etc.

— *Diferite subiecte:* „Reactor de laborator variabil", „Un aparat universal de titrare", „Dezvoltarea unor noi procese și noi materiale", „Osmoza inversă", „Desalinarea apei de mare după procedeul de termocomprimare" etc.

Expoziția a prezentat un alt aspect al Congresului ACHEMA 1970, întrucît a permis ca discuțiile pe marginea conferințelor și comunicărilor să fie continuate în fața exponatelor prezentate de circa 2 000 de firme din 23 de țări. Astfel: din Secția „Cercetări", din 33 de institute de cercetări din R.F. a Germaniei și alte țări, a prezentat dezvoltările acestora în știință și tehnică, la discuții. Pe această cale, realizările lor își pot găsi directa aplicație în practică.

Secția „Literatură" din expoziție, la care au participat 62 de edituri, a etalat echipamentul intelectual necesar chimiștilor, fizicienilor, inginerilor, constructorilor de aparatură, tehnologilor, tehnicienilor și studenților pentru lucrările lor.

În secția „Chimie" din expoziție, realizată de 21 de firme, au fost prezentate pentru discuții produsele și procesele care au fost dezvoltate în uzinele chimice actuale și care nu au fost puse încă la dispoziția altor părți interesate, ca, de exemplu, aparatură pentru știință și tehnologie, procese complete pentru fabricarea unor produse chimice, noi auxiliari (umpluturi de coloane, catalizatori etc.), materiale de construcții noi etc.

Secția „Știință și tehnologie nucleară" a cuprins, ca exponate a 53 firme, mașini, instrumente și diferite auxiliare, precum și materiale de construcție speciale, folosite în tehnologia nucleară și în laboratoare. Cîmpul larg de aplicație a radioizotopilor a completat această secție.

Secția „Tehnici de laborator", una dintre cele mai bogate, realizată prin concursul a 431 de firme, a cuprins diferite grupe de aparate pentru laboratoare de cercetări și industriale, ca: aparate generale, aparate optice, aparate pentru măsurări fizice, precum și instrumente de măsură și control, echipamente de cîntărire (balanțe de laborator).

Secția „Tehnici de măsurare, control și automatizare", care a prezentat exponatele a 215 firme, a fost deosebit de interesantă, ținîndu-se seamă că măsurările și controlul în tehnică, împreună cu operațiile de automatizare în instalații, își găsesc importante aplicații în industria chimică, ducînd la îmbunătățirea calității produselor și scăderea prețului de cost.

Secția „Tehnologia materialelor de construcție" a prezentat, ca exponate a 199 firme, tehnologiile materialelor de construcții metalice și nemetalice pentru industria chimică, instrumentele și dispozitivele folosite în tehnică pentru manipularea acestor materiale, ca și instrumentele necesare pentru testarea lor chimică și fizică.

Secția „Echipamentul pentru procese chimice" a reprezentat cea mai cuprinzătoare secție din expoziție atît în ceea ce privește numărul de exponate (de la 1009 firme), cît și ca spațiu ocupat (51 380 m² din 92 500 m², cît reprezintă suprafața întregii expoziții). Datorită domeniului ei larg, secția „Echipamentul pentru procese chimice" a fost subdivizată în mai multe grupe:

— dezvoltare, proiectare și execuție;

— procese și etape ale proceselor în tehnologia chimică;

— pompe, compresoare și armături;

— prevenirea accidentelor, tehnica securității muncii și armături de lumină;

— echipamente pentru tehnică și auxiliare;

— tehnici de ambalaj.

Impresiile dobîndite la audierea conferințelor și comunicărilor, ca și la vizitarea expoziției asupra progreselor realizate în industria chimică, au putut fi completate prin vizionarea unui număr mare de filme de cercetări, educative și industriale.

★

ACHEMA JAHRBUCH 1968/1970

(Anuarul ACHEMA 1968/1970), reprezintă o nouă ediție a documentării referitoare la progresele în știință și tehnică în domeniul ingineriei chimice, chimiei tehnologice și tehnologiei proceselor înregistrate în ultimii trei ani. Această lucrare oferă informații valabile asupra activităților institutelor de cercetări din Europa, care lucrează în acest domeniu, asupra unor noi dezvoltări în domeniul aparaturii chimice, a instrumentelor de măsură și control, a materialelor de construcție și auxiliare. Apărînd cu șase luni înaintea întrunirii europene de inginerie chimică și a Congresului ACHEMA 1970, lucrarea permite congresiștilor să se pregătească din timp atît pentru vizitarea expoziției, cît și pentru ducerea unor discuții cu colegi, după un program conceput în prealabil.

Anuarul ACHEMA 1968/1970 cuprinde trei volume.

Volumul I (964 p.), poartă titlul „Cercetarea și învățămîntul în ingineria chimică". După partea introductivă generală, în care sînt prezentate pe scurt, atît manifestările componente ale adunării europene de inginerie chimică, cît și activitățile asociațiilor care au organizat această adunare (Federația europeană de inginerie chimică, Federația europeană de coroziune, Societatea chimiștilor germani, Societatea de tehnologie de fabricație din Asociația inginerilor germani, Forumul atomic german, Societatea germană de protecția muncii, Societatea germană pentru aparatură chimică-DECHEMA etc.), în partea a doua a volumului sînt publicate 285 rapoarte ale unor institute universitare și de cercetări din 20 de țări europene asupra rezultatelor obținute în domeniul ingineriei chimice, inclusiv a bazelor sale de chimie fizică și tehnologică, în domeniul tehnologiilor de fabricație, a științelor materialelor, precum și a altor domenii înrudite. De multe ori, un asemenea raport oglindește activitatea mai multor institute. Desigur, cum era de așteptat, jumătate din volumul grafic este rezervat rapoartelor institutelor din R. F. a Germaniei.

Din partea României, prof. M. Bogdan, rectorul Institutului de Petrol, Gaze și Geologie, a prezentat activitatea didactică și de cercetare desfășurată în acest institut.

Volumul II (621 p.), intitulat „Dezvoltările tehnice în aparatura chimică", dă o privire de ansamblu asupra nivelului atins de dezvoltările tehnice în aparatura chimică, efectuată pe baza rapoartelor primite de la fabricanții de aparate și mașini pentru laboratoare și industrii chimice, de aparate de măsură și reglare etc. El reprezintă o sursă de informații asupra ultimelor realizări și perfecționări de aparate și materiale de construcție, întrucît, pe lîngă tipul aparatului sau al materialului, sînt indicate și caracteristicile tehnice, esențiale, ale acestuia, precum și o serie de informații prețioase pentru urmărirea și purtarea discuțiilor pe marginea referatelor și a comunicărilor sau la exponate.

Volumul III (700 p.), intitulat: „Ghid prin ingineria chimică în Europa", cuprinde pe de o parte repertoriul tuturor institutelor, societăților și firmelor care au participat la Anuarul ACHEMA și, pe de altă parte, secția „Cine poate da informații?", cu circa 6 000 de cuvinte-cheie, apoi un repertoriu al mărcilor depuse, cu explicații și cu numele deținătorilor mărcilor. Indicațiile sînt clasificate după cuvintele-cheie din limba germană, la care se adaugă traducerile în limbile engleză, franceză, spaniolă și rusă; un registru anexat, în limbile respective, permite consultarea rapidă pentru cei care nu cunosc limba germană.

Fiecare volum conține un index de autori și un index de subiecte în trei limbi.

● ● ● ●

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Problema dezvoltării industriei chimice în perspectivă constituie o vie preocupare a numeroase cercuri de specialişti din diferite ţări, datorită, pe de o parte, investiţiilor tot mai mari pe care le incumbă această dezvoltare, iar pe de altă parte, datorită necesităţii amortizării acestora în termene cît mai scurte, prin asigurarea desfacerii producţiei realizate. În acest sens, întreprinderi, concerne, consilii de administraţie, asociaţii profesionale şi organizaţii economice cu caracter internaţional analizează tot mai adînc şi discută cu prilejul a numeroase simpozioane această problemă. Nu sînt străine de aceste frămîntări nici băncile antrenate în finanţarea unor astfel de investiţii. Astfel, Banca Chas Manhattan din S.U.A. estimează, într-un studiu recent, că valoarea producţiei industriei chimice şi a industriilor înrudite din această ţară se va dubla în perioada 1968–1977, ajungînd, la sfîrşitul ei, la 100 miliarde dolari anual şi, respectiv, la 115 miliarde dolari în anul 1980, ceea ce duce la un indice anual de creştere de 7,5% pe ansamblul industriei chimice. Din acelaşi studiu rezultă că, în industria chimică organică, indicile de creştere mediu anual este de 9%. Aceştia sînt mai mari decît cei prevăzuţi de OECD prevăzuţi pînă în anul 1975, aşa cum rezultă din tabela următoare:

Valoarea vînzărilor (miliarde dolari)	1966	1975	Creştere anuală, %
Produse chimice			
S.U.A.	37,7	81,0	8,8
Europa de Vest	32,9	65,5	7,9
Materiale plastice			
S.U.A.	5,56	39,0	24,2
Europa de Vest	5,72	19,0	14,3

Într-un studiu întocmit anul trecut de concernul BASF, din R. F. a Germaniei, se prevăd următoarele niveluri ale volumului producţiei industriei chimice, exprimat în miliarde dolari:

	1968	1995	Creştere anuală, %
Belgia	1,5	10	7
Franţa	7,3	35	6
R. F. a Germaniei	10,7	40	5
Italia	6,7	35	6,5
Olanda	2,3	15	7,5
Anglia	8,0	30	5

Alte studii efectuate în Anglia duc, de asemenea, la concluzii apropiate, în sensul că în acestea se apreciază că indicile mediu anual de creştere al industriei chimice organice va fi între 8 şi 9% în S.U.A. de-a lungul celor trei decenii de la sfîrşitul acestui veac. Din aceleaşi studii rezultă că, în Anglia, industria chimică îşi va dubla producţia în anul 1980, în comparaţie cu anul 1966 şi va creşte de şase ori pînă la sfîrşitul acestui secol. În ceea ce priveşte industria chimică organică se apreciază că indicele de creştere anual, între 1966 şi 1980, este de 7,8%.

Un alt studiu de perspectivă, întocmit în Anglia sub denumirea de tema „Delphi", la care au participat 30 de reprezentanţi ai principalelor societăţi chimice, estimaseră că în anul 1985 producţia industriei chimice britanice va fi de 3,5 ori mai mare decît în anul 1967. Din acelaşi studiu rezultă că, în perioada amintită, volumul producţiei industriei petrochimice va creşte de patru ori, iar cel al industriei chimice anorganice de peste trei ori, ceea ce, pe ansamblul industriei chimice, duce la un indice anual de creştere de 7%.

Dacă se iau în consideraţie toate studiile de dezvoltare a industriei chimice din Anglia se poate conchide că, pornind de la aceeaşi bază, şi anume volumul producţiei industriei chimice din anul 1966, în valoare de 2,4 miliarde dolari, în anul 1980 volumul producţiei este estimat între 4,7 miliarde dolari şi 6,6 miliarde dolari, aceasta din urmă fiind apreciată ca o estimare foarte optimistă.

În oricare din variantele prezentate, atingerea volumului de producţie preconizat implică un volum uriaş de investiţii. Astfel, pentru creşterea valorii producţiei industriei chimice din S.U.A., în anul 1980, la 65 miliarde dolari sînt necesare investiţii în valoare de 44 miliarde dolari pentru instalaţii noi. În Anglia, volumul anual de investiţii afectat industriei chimice, care oscilează în ultimii ani între 200 şi 250 mil. lire, va trebui să crească la 500–600 mil. lire anual, pînă la sfîrşitul acestui secol.

Într-un studiu efectuat de concernul Bayer din R. F. a Germaniei se apreciază că producţia chimică mondială se va dubla în cursul deceniului care urmează, atingînd, la sfîrşitul lui, 338 miliarde dolari anual. Pentru realizarea acestui indice, în deceniul următor, investiţiile afectate anual industriei chimice pe plan mondial vor spori de la 12 miliarde dolari la 34 miliarde dolari. Unii experţi apreciază că problema cea mai spectaculoasă a industriei chimice în deceniul următor va fi găsirea capitalurilor necesare noilor investiţii. O mare parte din aceste capitaluri vor proveni din beneficiile industriei chimice existente. Dar problema nu este simplă întrucît practica mondială a dovedit în ultimii ani, că, spre deosebire de alte produse industriale ale căror preţuri variază în funcţie de conjunctură în ambele sensuri, preţul produselor chimice variază numai într-un singur sens, şi anume în continuă scădere. Desigur că, pentru asigurarea rentabilităţii noilor instalaţii, într-o asemenea conjunctură, măsurile ce trebuie luate sînt multiple, ponderea cea mai mare ocupînd-o progresele tehnologice.

O pondere, însă, nu lipsită de importanţă o va ocupa fără îndoială şi capacitatea instalaţiilor. În acest sens specialiştii vorbesc frecvent de instalaţii gigant sau mamut, afirmînd că, în deceniul următor, numai acestea vor putea supravieţui concurenţei tot mai ascuţite ce se va desfăşura pe piaţa produselor chimice. Pe piaţa capitalistă se apreciază că întreprinderile mici se vor comasa şi specializa pentru a face faţă concurenţei concernelor mari, capabile să construiască şi să exploateze instalaţiile gigant amintite.

În acest sens sînt interesante părerile unui specialist de la ICI care, ţinînd seama de faptul că în anul 1980 necesarul de etilenă al Europei de Vest este estimat la 12–13 mil./t, apreciază că acesta va putea fi realizat în maximum 16 instalaţii de piroliză, avînd fiecare o capacitate de producţie variind între 750 000 şi 1 milion t anual, şi că ţinînd seama de extinderea instalaţiilor de piroliză din Anglia în anii următori nu este de loc imposibilă construirea unei conducte prin Marea Nordului, care să alimenteze bazinul industrial din jurul Rotterdamului cu etilenă de la Wilton.

Cooperările şi colaborările dintre uzine şi concerne vor trebui să fie mult mai strînse pentru a asigura funcţionarea continuă a noilor giganţi.

La nivelul opticii actuale o instalaţie de piroliză cu o producţie zilnică de 3 000 t este greu de presupus că poate fi integral integrată pe o singură platformă industrială şi că nu este necesară asigurarea unor consumatori certi aparţinînd altor concerne din aceeaşi ţară sau din alte ţări.

Unii comentatori îşi pun întrebarea dacă, în contextul descris, actualele mari concerne din ţările capitaliste se vor putea menţine ca atare, sau va apare necesitatea comasării lor. Întrebări de genul dacă Hoechst nu se va comasa cu ICI sau BASF cu Dow în următorii 10 sau 20 de ani, deşi par simple speculaţii, sînt totuşi puse de specialiştii în economia industriei chimice. Toate aceste aspecte pe care le prezintă dezvoltarea industriei chimice în deceniul care urmează sînt analizate în principalele ţări capitaliste, după cum urmează:

În Anglia există un singur concern chimic de proporţii mari, şi anume ICI, următoarele 13 concerne însumînd împreună valoarea producţiei acestuia. Întrucît majoritatea concernelor ce urmează după ICI sînt cu capital american este greu de prevăzut o comasare a lor sub forma unui concern unic de proporţiile ICI. Este probabil că Anglia va intra în anii următori în Piaţa Comună, situaţie în care după părerea unor experţi britanici, industria chimică engleză va profita, aşa încît se apreciază că actualele companii chimice cu capital britanic se vor dezvolta şi comasa.

În ceea ce priveşte ICI, în deceniul următor se apreciază că acesta va face un important salt calitativ în ceea ce priveşte organizarea, care îi va permite dublarea producţiei pînă în anii 1978—1980, cînd va atinge un volum de producţie estimat la 3 miliarde de lire anual.

Spre deosebire de situaţia actuală în care ICI exportă 50% din producţie, se speră că, pînă la sfîrşitul deceniului următor, ponderea exportului va creşte la 60—70% din volumul producţiei.

În Franţa, ca şi în Anglia, există un singur concern puternic (Rhône Poulenc) şi mai multe companii care şi-au dezvoltat compartimente de industrie chimică abia în ultimii 10 ani. În această situaţie se află Saint Gobain, Pechiney şi Ugine. În perspectivă se apreciază că Rhône-Poulenc va deveni una dintre cele mai mari companii chimice din lume. EMC este, în prezent, cel de-al treilea concern chimic al Franţei şi, în perspectivă, se apreciază, că susţinut de către stat, se va dezvolta în continuare. Ugine-Kuhlman, al doilea concern chimic al Franţei, în prezent, va fi probabil preluat în deceniul care urmează de SNPA sau de către Rhône Poulenc.

Şi în Italia, ca şi în Franţa şi Anglia există tot un singur concern dominant în industria chimică, şi anume Montecatini, care, după comasarea cu Edison, a devenit Montedison, care ca volum de producţie şi sistem de organizare nu este, după părerea specialiştilor, la nivelul lui ICI şi Rhône-Poulenc. În perspectivă se apreciază că numărul mare de întreprinderi mici, de care Italia abundă, vor fi comasate sau desfiinţate, grupul Montedison devenind unul din marile concerne chimice din Vestul Europei, dar nu la nivelul celor din Anglia sau Franţa.

În Belgia şi Olanda, cele două porturi: Antwerp şi Rotterdam vor continua să ofere companiilor chimice străine terenuri pentru realizarea unor noi instalaţii de prelucrare.

La nivelul anului 1980 cele două porturi din Ţările de Jos se apreciază că vor concura, ca volum de producţie, marile porturi ale Europei, ca: Hamburg, Le Havre şi Birmmingham.

În Belgia se apreciază că în următorii cîţiva ani se va dezvolta concernul Solvay, depăşind grupul UCB. Cu toate acestea, se apreciază că, în deceniul următor, concernul Solvay va rămîne, în ceea ce priveşte ordinul de mărime, un concern de rangul doi pe plan mondial, în ceea ce priveşte volumul producţiei, dar nu şi în ceea ce priveşte productivitatea.

În Olanda, concernul cel mai reprezentativ apare DSM, iar pentru fibre, lacuri şi vopsele grupul AKZO, care îşi extinde activitatea în Franţa şi în alte ţări. În Olanda există multe instalaţii aparţinînd unor grupe străine, ca: Shell, Allied Chemical şi ICI.

În Elveţia, cea mai importantă companie, CIBA, figurează alături de Geigy printre primele 10 mari grupuri din Europa de Vest. În deceniul următor este posibilă gruparea lor într-un singur concern, după cum este posibilă şi comasarea societăţii Hoffman La Roche cu societatea Sandoz.

În R. F. a Germaniei există trei mari concerne chimice, pentru care dezvoltarea din deceniul următor se prevede a depăşi graniţele acestei ţări. Este vorba de Bayer, Hoechst şi BASF care îşi extind investiţiile în America Latină, Africa de Sud, Australia şi în unele ţări din Asia.

Regruparea societăţilor, datorită investiţiilor foarte mari pe care le necesită industria chimică a deceniului următor, implică şi o reorganizare a firmelor de engineering, care trebuie să-şi perfecţioneze activitatea pentru a concepe şi realiza instalaţii de capacităţi cît mai mari. În acest sens se prevede după unele aprecieri că, în ţările în care industria chimică va cunoaşte o dezvoltare importantă, numărul de firme de engineering, capabile să se antreneze la realizarea noilor investiţii, nu va depăşi numărul de 2 sau 3.

Problemele legate de standardizarea utilajelor destinate industriei chimice preocupă un număr tot mai mare de producători de utilaje şi de beneficiari. Există între aceşti doi principali factori o contradicţie veche a cărei soluţionare începe să se contureze din ce în ce mai evident în ultimii ani prin standardizare. O dorinţă foarte veche a titularilor de investiţii este aceea ca utilajele comandate să aibă caracteristici şi performanţe cît mai apropiate de nevoile instalaţiei pentru care sînt proiectate, apreciind ca de nediscutat caracterul de unicat al majorităţii utilajelor tehnologice destinate industriei chimice, chiar dacă bazele de calcul folosite duc la nişte abateri dimensionale sau de performanţe mai mari decît cele între două mărimi succesive ale unei serii de tipodimensiuni.

În contradicţie cu acestea, majoritatea constructorilor de utilaje din dorinţa de a reduce manopera specifică şi ciclul de fabricaţie, opiniează pentru o fabricaţie de serie. Dezvoltarea rapidă a industriei chimice pe plan mondial din ultimele decenii a impus o dezvoltare corespunzătoare industriei de utilaj chimic atît ca volum de producţie, cît şi ca performanţe de utilizare.

Necesitatea realizării investiţiilor noi, în termene cît mai scurte, a determinat pe beneficiarii de investiţii să accepte treptat, în măsură tot mai mare, utilaje tipizate, renunţînd continuu la pretenţiile iniţiale de execuţie a unor unicate.

Lucrările au evoluat atît de departe, încît pentru numeroase produse a căror consum s-a dovedit a fi în continuă creştere, s-au standardizat instalaţii complete, a căror utilaje cheie şi, în special, reactoare — se fac în anumite mărimi, respectiv pentru anumite capacităţi de producţie, în afara cărora firmele de engineering nu oferă şi nu livrează instalaţia. Exemplele numeroase, atît în industria anorganică, cît şi în cea organică şi petrochimică (coloanele de sinteza amoniacului, cuptoare de piroliză, reactoare de oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică etc.), nu fac decît să confirme că o instalaţie, chiar dacă dintr-o cercetare a pieţei rezultă de o anumită capacitate, nu se poate realiza decît de capacitatea standardizată sau de un multiplu al acesteia.

Discuţiile cele mai numeroase s-au purtat în ultimii ani nu cu privire la instalaţii complete pe baza unui know-how la care libertatea de alegere a capacităţii de producţie este aşa cum s-a arătat, limitată, ci la utilajele individuale de utilizare generală, cum sînt recipientele, coloanele de rectificare, schimbătoarele de căldură, filtrele etc. La aceste tipuri de utilaje, în ţările puternic industrializate, ca: S.U.A., U.R.S.S., R. F. a Germaniei, R. D. Germană, Anglia şi altele, s-a trecut în mod sistematic de la o standardizare a subansamblelor şi elementelor componente la o largă standardizare a unor serii de utilaje complete, ca: rezervoare, schimbătoare de căldură, filtre, mori, talere pentru coloane etc., care au permis o organizare mai operativă şi mai eficientă a producţiei de utilaje, paralel cu reducerea preţului de cost a acestora.

Necesitatea creşterii productivităţii muncii în activitatea de proiectare şi perfecţionare a metodelor de calcul în sensul creşterii preciziei acestora a dus la dimensionarea multor tipuri de utilaje cu ajutorul calculatoarelor electronice. Şi în această nouă situaţie, în care caracterul de unicat al fiecărui utilaj în parte apare din nou pregnant, finalizarea raţională a problemei constă tot din alegerea unui utilaj standardizat, avînd performanţe cît mai apropiate de cele necesare aşa cum au rezultat din calcul.

Alegerea seriei de mărimi de utilaje de un anumit tip constructiv, sau mai bine spus determinarea criteriilor ce trebuie să stea la baza unei tipizări, este o problemă foarte complexă întrucît în funcţie de justeţea acestora şirul ales este folosit în practică cu foarte puţine excepţii, ce se rezolvă prin fabricarea unor unicate, sau şirul ales devine o excepţie de fabricaţie în care unicatele devin predominante.

În determinarea seriei de mărimi de utilaje, în cadrul acţiunii de standardizare, nu se urmăreşte epuizarea completă a tuturor necesităţilor întrucît o astfel de serie ar fi mult prea largă, şi acoperirea majorităţii necesităţilor cu un număr cît mai redus de mărimi. Astfel, în S.U.A., pentru schimbătoarele de căldură cu fascicul tubular se admit prin standardele TEMA trei lungimi de fascicul tubular şi două diametre ţevi pentru cazurile uzuale şi cîte alte două diametre superioare şi inferioare acestora pentru cazurile speciale. Această simplificare a dus la situaţia de a se oferi schimbătoare de căldură într-un termen de 10 zile de la

lansarea comenzii față de un ciclu de fabricație de 8—12 săptămîni pentru un schimbător de căldură din afara seriei de tipodimensiuni standardizate.

Un alt exemplu ilustrativ de simplificare a fabricației de utilaje de folosință generală îl constituie standardizarea rezervoarelor cilindrice orizontale cu capacități de 5—100 m^3, pentru care un standard DIN acoperă tot șirul de mărimi cu numai 5 diametre, care reduce în mod corespunzător numărul de matrițe pentru ambutizarea fundurilor. Acest standard a fost de altfel preluat și de către Austria.

Întrucît în unele cazuri alegerea seriei de mărimi s-a făcut în mod arbitrar, pe baza unor serii geometrice sau pe baza unor necesități momentane, în prezent în numeroase țări se analizează criteriile de standardizare a utilajelor în condiții optime. Astfel, în R. D. Germană s-a efectuat un studiu cu privire la analiza criteriilor ce trebuie să stea la baza standardizării vaselor de reacție, cu dispozitive de amestecare.

În cadrul acestui studiu s-a luat în considerare ecuația de bilanț de materiale pentru o serie de reactoare montate în serie pentru a se determina raportul optim al volumelor a două vase consecutive montate în serie. Din analiza făcută a rezultat că în cazul reacțiilor de ordinul I, raportul volumelor este constant pentru toate randamentele de transformare. În cazul reacțiilor de ordinul II raportul volumelor crește în raport cu creșterea randamentului, iar la reacția de ordinul III, raportul volumelor scade cu creșterea randamentului.

În afara acestui criteriu s-au mai analizat în acest studiu influența producției de serie asupra ecuației de cost a vaselor cu amestecător, consumul de energie pentru amestecare, influența volumului vasului asupra cheltuielilor de amortizare a acestuia în perioada de utilizare și influența acestor cheltuieli asupra prețului de cost al produsului fabricat în aceste reactoare. Alegînd drept criteriu principal faptul că un produs chimic produs într-un aparat standardizat și, deci, cu abateri dimensionale față de optim, are un preț de cost mai mic decît un produs identic realizat într-un utilaj unicat executat în condițiile prescrise de optimul teoretic de proces, s-a ajuns la următoarele concluzii:

— la vasele de reacție cu amestecător, montate în serie, apare un minim al volumului total la o concentrație intermediară optimă. Acest volum minim total este cu atît mai pregnant, cu cît ordinul de reacție este mai mare;

— între raportul volumelor individuale optime V_2/V_1 randamentul de transformare și ordinul de reacție al procesului există o legătură funcțională care face posibilă rezolvarea generală a modelului matematic al funcției de trepte de volum;

— costul vaselor de reacție cu amestecător standardizate este cu cel puțin 8% mai mic decît al unor utilaje similare unicate. În aceeași proporție diferă și cheltuielile de amortizare ale utilajelor;

— scara de volume optimă se află în raportul $V_2/V_1 \geqslant 1$.

Cu toate acestea nu apare ca rațională standardizarea vaselor de reacție la un raport de volume succesive apropiat de unitate, numărul de utilaje crescînd în acest sistem foarte mult. De aceea se propune alegerea unei serii de aparate standardizate, pe criteriul diametrului interior și a lungimii mantalei cilindrice, ținîndu-se seama de tipodimensiunile subansamblelor și elementelor componente standardizate. Diametrele recomandate sînt cele alese după șirul de diametre normalizate, iar în ceea ce privește lungimea părții cilindrice a mantalei se propune un modul de 200 mm în loc de 250 mm pentru vase cu capacitate de pînă la 50 m^3.

Nivelul tehnic al industriei chimice

al unei țări se analizează după numărul de procedee proprii industrializate. În competiția ce se desfășoară în prezent în țările capitaliste, între S.U.A. pe de o parte și țările vest europene pe de altă parte, o asemenea analiză duce la concluzii extrem de interesante pentru industria chimică. Astfel, deși în cadrul acestei competiții S.U.A. deține de mulți ani supremația în industria petrochimică în ceea ce privește volumul producției, nu deține aceeași supremație și în domeniul tehnologiilor aplicate. O serie de țări din Vestul Europei, ca: Anglia, R. F. a Germaniei și mai tîrziu Franța, Italia, Belgia și Olanda au început să creeze tehnologii noi, economice, care au fost industrializate nu numai în propriile țări, ci și concesionate și industrializate în S.U.A. În acest important schimb de know-how-uri, S.U.A. a dat Europei de Vest cîteva procedee a căror utilitate nu poate fi contestată. Printre acestea se numără: amoniacul, etilena, negrul de fum, acrilonitrilul și altele, dar o analiză mai amănunțită duce la concluzia că procedeele europene concesionate în S.U.A. nu sînt mai puțin valoroase și importante. În ultimii ani se desprinde tot mai mult tendința unor firme de contractare din S.U.A. de a achiziționa know-how-uri din Europa atunci cînd acestea se dovedesc mai eficiente decît cele aplicate, deși în unele cazuri cum ar fi cel dintre Montecatini și Diamond Alkali know-how-ul european nu s-a dovedit în aplicare a fi la nivelul promis inițial.

Analizînd pe țări procedeele vest europene vîndute în S.U.A. situația se prezintă în modul următor:

— În Olanda, societatea Stamicarbon aparținînd grupului Dutch State Mines s-a specializat în fabricarea ureei punînd la punct un procedeu avantajos. Începînd din anul 1968, pe acest procedeu s-au construit cinci instalații, din care patru cu Hoechst-Uhde și una cu McKee pentru American Cyanamid, Triad Chemicals, First Tricot și Premier Petrochemicals la un cost mediu de 9 mil. dolari pe instalație. În afara acestora Stamicarbon a contractat în S.U.A. cinci instalații pentru fabricarea melaminei, din care una pentru Melamine Chemicals cu o valoare de 7,5 mil. dolari. O altă instalație pentru Cyanamid este în curs de montare, iar alte două pentru Asland Oil și Refining au fost puse în funcțiune în anul 1969 și alta pentru Premier în anul 1966. În afara acestora s-a mai contractat o instalație prin Hoechst-Uhde și Braun și alta prin Hoechst-Uhde și Mc Kee.

— R. F. a Germaniei — poate afirma că deține cel mai mare număr de procedee proprii concesionate de țările europene în S.U.A. Astfel, firma Hoechst-Uhde care a construit 19 instalații în lume pentru fabricarea acetaldehidei prin oxidarea etilenei din care două se află în S.U.A. Aceeași firmă a construit în colaborare cu Kellogg o instalație de amoniac și uree în Lousiana la care numai instalația de amoniac pusă în funcțiune anul trecut a costat 35 mil. dolari.

Concernul BASF a investit importante capitaluri în S.U.A., atît în asociere cu Dow Chemical, sub denumirea de Dow-Badische, cît și singur sub denumirea de BASF Corporation la New-Jersey. În ultimii patru ani BASF a industrializat în S.U.A. procedeul propriu de fabricare a anhidridei ftalice întîi în cadrul BASF Corporation într-o instalație de 33 000 t/an, proiectată în colaborare cu Badger, și apoi s-au mai construit pe același procedeu instalații pentru firmele Koppers-Chicago, firma Badger și firma Monsanto.

Un fapt care apare și mai surprinzător pentru mulți specialiști în domeniul fibrelor sintetice constă din faptul că în prezent pentru Dow-Badische, firma Vickers-Zimmer construiește o instalație pentru fabricarea de fibre poliamidice-nylon 6 și o instalație pentru fabricarea de fibre poliesterice.

Procedeul BASF de fabricare a anhidridei ftalice a fost cedat următorilor contractori din S.U.A.: Badger, Foster Wheeler și Lummus. Procedeul BASF concurează în afara unor procedee americane și un procedeu german von Heyden care a fost aplicat acum doi ani într-o instalație construită în S.U.A. de către Mc Kee, dar care se pare că în prezent nu mai poate concura cu procedeul BASF, datorită avantajelor economice evidente ale acestuia din urmă.

În Anglia, se remarcă, de asemenea, o intensificare a acțiunii de vînzare de procedee către S.U.A., mai ales în ultimii ani. Astfel, procedeul I C I de obținere a metanolului la presiune redusă a fost vîndut societății Monsanto pentru o instalație construită în Texas și estimată la 12 mil. dolari, precum și societății Georgia Pacific pentru construirea unei instalații în Louisiana, estimată la o valoare similară.

Un alt procedeu ce a fost larg utilizat de către societățile americane îl constituie procedeul I C I de fabricare a gazului de sinteză concesionat firmei Selas încă din anul 1963.

I C I a mai concesionat firmei Power Gas America procedeul de fabricare a formaldehidei din metanol ce a fost industrializat de către societatea Georgia Pacific într-o instalație construită anul trecut la Arkansas.

O societate mixtă anglo-olandeză Shell, a cunoscut în ultimii ani un mare succes cu procedeul de fabricare a etilenoxidului și etilenglicolului din etilenă, în prezent capacitatea celor 20 de instalații construite pe plan mondial pe acest procedeu și alte cinci în construcție, dispunînd de o capacitate de producție de peste un milion de tone anual. Dintre instalațiile de etilenoxid și etilenglicol existente în S.U.A. prin acest procedeu, una singură nu aparține firmei Shell, sau aceasta nu are participare de capital. Este vorba de o instalație ce se construiește în prezent de către Foster Wheeler pentru Celanese Chemical.

Alte procedee europene achiziționate în perioada 1968—1970 de către societăți nord-americane pentru industrializarea lor în S.U.A. sînt:

— procedeul OSAG pentru fabricarea sulfatului de amoniu pentru care firma Power Gas America construieşte o instalaţie pentru societatea Reserve Oil California;

— procedeul Linde pentru lichefierea gazelor naturale pe baza căruia s-a construit o astfel de instalaţie pentru firma Long Island Lighting;

— procedeul Norsk-Hidro de fabricare a nitrofosfaţilor pentru care s-a construit o instalaţie în Carolina de Nord pentru societatea Farmers' Chemical Association's;

— procedeul Haldor Topsoe pentru fabricarea metanolului pe baza căruia s-a construit de către firma Bechtel o instalaţie pentru societatea Gulf Oil Chemical;

— procedeul Lurgi de fracţionare a acizilor graşi pe baza căruia s-a construit o instalaţie la Ohio pentru firma Ashland;

— procedeul Pechiney St. Gobain pentru fabricarea clorurii de polivinil care a servit la construirea unei instalaţii în Louisiana aparţinînd firmei Goodyear şi alte două instalaţii construite la New Jersey aparţinînd firmelor Hooker Chemical şi Goodrich;

— procedeul DSM de fabricare a caprolactamei care la un moment dat s-a bucurat de un succes mondial şi pe baza căruia s-a construit la Augusta în Georgia o instalaţie de 20 000 t/an. În prezent procedeul a început să fie depăşit sau cel puţin concurat de alte procedee aşa încît nu se mai întrevede o extindere a utilizării lui cel puţin în S.U.A.;

— procedeul BASF pentru fabricarea acetilenei, care este aplicat în nu mai puţin de cinci instalaţii în S.U.A. cu toată concurenţa existentă în S.U.A. prin procedeul Union Carbide Wulff.

În prezent, procedeul de obţinere a acetilenei şi-a pierdut din importanţa pe care o deţinea cu cîţiva ani în urmă, datorită creşterii substanţiale a capacităţilor de producţie a instalaţiilor de piroliză care produc o etilenă din ce în ce mai ieftină şi a faptului că, între timp, s-au perfecţionat procedeele de obţinere a clorurii de vinil şi a acetatului de vinil din etilenă în condiţii mai avantajoase decît pornind de la acetilenă, deşi instalaţiile sînt mai costisitoare.

Lista de procedee europene concesionate în S.U.A., desigur nu poate fi epuizată în acest cadru, enumerarea făcută reflectînd numai principalele procedee pe care tehnologii nord-americani au trebuit să le accepte, datorită avantajelor economice pe care le prezintă. În prezent, o serie de firme europene au concesionat procedeele lor unor contractori nord-americani pentru utilizări viitoare. De exemplu, firma British Petroleum a concesionat firmei Stone and Webster procedeul de fabricare a alcoolului izopropilic în vederea oferirii de instalaţii pentru acest produs pe piaţa nord americană.

Un fapt şi mai interesant poate, chiar dacă nu este într-atît de important ca cel al achiziţionării de licenţe de procedee, îl constituie pătrunderea firmelor contractoare europene pe piaţa nord-americană. Din acest punct de vedere un exemplu caracteristic îl constituie întreprinderile specializate în proiectarea, montajul şi punerea în funcţiune a instalaţiilor de piroliză pentru obţinerea etilenei. În această specialitate în Statele Unite există 13 întreprinderi specializate, din care nouă întreprinderi sînt într-adevăr americane, trei sînt germane, şi anume: BASF, Lurgi şi Linde, şi una este de origine franceză (Azot et Produits Chimiques Toulouse). Nu este mai puţin adevărat însă că aceste societăţi nu ating un volum de lucrări la nivelul primelor patru societăţi americane: Stone and Webster, Lummus, Kellogg şi Foster Wheeler.

Toate aspectele menţionate nu fac decît să confirme că industria chimică europeană şi oamenii de ştiinţă antrenaţi în dezvoltarea ei au reuşit în ultimele decenii să reducă în mare măsură decalajul tehnologic ce se crease între cele două continente în domeniul industriei chimice, exportînd inteligenţă în proporţii tot mai mari, spre deosebire de situaţia din anii imediat după cel de-al doilea război mondial cînd dezvoltarea industriei chimice vest europene s-a făcut în principal pe bază de import de inteligenţă de pe continentul nord-american. În lumea capitalistă a apărut în ultimii ani un mare exportator de inteligenţă în domeniul industriei chimice, şi anume Japonia ale cărei procedee încep să se răspîndească atunci cînd sînt avantajoase atît în Europa, cît şi în S.U.A.

Problema investiţiilor nord-americane în ţările din vestul Europei şi a investiţiilor vest-europene în S.U.A. constituie o problemă viu discutată în cele mai largi cercuri, în această perioadă de sfîrşit şi început de deceniu. În industria chimică pătrunderea capitalului american în Europa şi a celui European în S.U.A. se bucură de o atenţie deosebită în cercurile industriale de pe cele două maluri ale Oceanului Atlantic, întrucît în deceniul care urmează industria chimică nord americană trebuie să ia decizii deosebit de grele cu privire la volumul investiţiilor pe care îl va cheltui în ţările din vestul Europei.

În industria chimică vest europeană capitalul nord american a pătruns masiv începînd din anul 1950 prin participarea firmelor americane la construirea unor uzine de capacităţi mari îndeosebi în domeniul petrochimiei.

Cauzele principale ale acestui fenomen sînt următoarele:

— experienţa acumulată de americani în realizarea unor instalaţii mari, cu productivitate mare, pe baza unor know-how-uri proprii;

— mentalitatea că ţările vest europene constituie o piaţă unică foarte interesantă pentru industria chimică.

În acea perioadă societăţile importante din vestul Europei nu dispuneau de capitalul şi experienţa necesară realizării unor instalaţii de capacităţi mari şi poate că nici nu au sesizat necesitatea comasării lor în grupuri industriale mari care să realizeze astfel de instalaţii, aşa cum procedează acum, consolidarea industriei chimice vest-europene proprii începînd abea în ultimii ani prin formarea unor mari grupuri naţionale sau internaţionale, dar continentale.

În aceste circumstanţe, în deceniul care urmează, în ţările Europei de vest concurenţa dintre concernele europene şi cele cu capital nord american, în domeniul investiţiilor, va îmbrăca forme noi, care pot pune firmele americane în situaţii deosebite. Exportul de capital american a fost evident în ultimii ani, firmele americane deţinînd, în afara teritoriului propriei lor ţări, instalaţii în valoare de 9 miliarde de dolari, în timp ce firmele canadiene, vest europene şi japoneze deţin în S.U.A. instalaţii în valoare de numai 2,5 miliarde dolari. Cu toate acestea, industria chimică din S.U.A. exportă numai 12% din producţia acesteia, în timp ce Olanda exportă 60% din producţie, Belgia 56%, R. F. a Germaniei 34%, iar Anglia aproximativ 20%. Ca urmare a acestei situaţii, balanţa de plăţi a S.U.A. a suferit în ultimii ani.

În perspectivă, volumul exportului de produse chimice al S.U.A. se apreciază că va creşte cu 7% anual în timp ce cel al statelor vest-europene se apreciază că va creşte cu 10%.

Ţinînd seama de faptul că majoritatea firmelor americane urmăresc cu precădere obţinerea unor beneficii maxime în măsură mai mare decît echilibrarea balanţei de plăţi a S.U.A., nu este exclus ca în deceniul următor o serie de firme nord americane să continue să finanţeze întreprinderi din Europa dacă prin acestea obţin beneficii mai mari decît dacă investiţiile s-ar face în S.U.A.

Unele concerne mari din S.U.A. merg pe ideea de a renunţa în perspectivă la investiţii în Europa, pentru instalaţii cu un grad ridicat de tehnicitate considerînd că dezvoltarea producţiei acestora trebuie făcută în continuare în S.U.A.

Alte grupuri industriale apreciază că pentru produse chimice de masă este oportună alocarea de noi fonduri de investiţii în Europa, întrucît aceste produse se pot realiza la preţuri mai mici decît în S.U.A., aşa încît prin importul lor obţin beneficii mai mari decît dacă investiţiile ar fi fost făcute în S.U.A.

Este foarte adevărat că preţul produselor chimice pe piaţa vest europeană sînt sub nivelul celor de pe piaţa nord americană şi că printre numeroşii factori ce determină o astfel de situaţie figurează şi fragmentarea industriei chimice vest europene în comparaţie cu cea americană. Acest factor este posibil ca în deceniul următor să aibă o influenţă tot mai mică în nivelul preţului produselor chimice europene, aşa încît ezitările cu privire la alocarea de noi fonduri americane pentru Europa de Vest vor apare tot mai frecvent.

Este interesant, pe de altă parte, de semnalat faptul că în S.U.A. s-a dus de multă vreme o politică activă de încurajare a capitalului străin care a devenit tot mai activă în ultimul timp. Această politică este determinată de mai mulţi factori dintre care cei mai importanţi sînt:

— necesitatea de a echilibra balanţa de plăţi a S.U.A.;

— necesitatea de a promova o producţie internă sporită, care să contribuie la reducerea importurilor de produse chimice;

— necesitatea de a promova o producţie de produse chimice pentru export.

Conform datelor publicate de Departamentul de Comerţ al S.U.A., în această ţară există peste 500 de firme cu participare de capital străin, plasat în principal în industria alimentară, a tutunului, a băuturilor, în industria chimică, a construcţiei de maşini şi în industria textilă.

În industria chimică capitalul străin investit reprezenta în anul 1959 circa 90 mil. dolari. El a crescut la 921 mil. dolari în anul 1963 și la 2,5 miliarde în anul 1968.

Pentru investitorii străini guvernul S.U.A. și guvernele celor 50 de state oferă asistență gratuită, sau la un preț redus, pentru analiza pieței, date statistice, studii de oportunitate și alte informații necesare unei investiții noi. De asemenea, sprijină recrutarea forțelor de muncă necesare, reduc impozitele pe beneficii pentru anumite perioade de timp în vederea dezvoltării regiunilor și a plasării forțelor de muncă, mai ales, în regiunile slab dezvoltate.

Pentru investitorii străini, numeroase societăți bancare oferă credite de scurtă durată cu o dobîndă de 8,5% în 1969, precum și credite de lungă durată.

În ceea ce privește impozitele acestea sînt de mai multe feluri. Primul este taxa federală care este de 22% la primii 25 000 dolari venit impozabil și 48% pentru orice venit impozabil suplimentar. La venitul impozabil se scad din venitul total toate cheltuielile legate de fabricație, vînzare, asigurări, amortizări și orice alte taxe, impozite și dobînzi. Un alt impozit este cel comercial care variază de la un stat la altul între 3 și 6% din venitul net comercial. În aceste condiții un număr destul de mare de societăți chimice din vestul Europei au participat cu capital în întreprinderi amplasate pe teritoriul S.U.A.

Astfel, firma belgiană Solway participă cu peste 50% din capital la 4 instalații de prelucrare a maselor plastice amplasate în S.U.A. Dintre firmele franceze ce au plasate capitaluri în S.U.A. sînt de menționat: Air Liquide Aquitaine Organico, Rhône-Poulenc și Phillips Petroleum în instalații criogenice, în fabricarea de fibre nylon 11 și 12, în industria cosmeticelor și farmaceutică, în industria de antidăunători și în fabricarea de fibre poliesterice.

Dintre firmele vest germane ce au plasat capitaluri importante în industria chimică din S.U.A. figurează:

— BASF în instalații pentru fabricarea de coloranți, de polimeri, de polistiren expandat și de intermediari pentru industria textilă și de pielărie, precum și de plastifianți.

De asemenea, BASF în colaborare cu firma Wiandotte deține instalații pentru clor, glicoli, hidroxid și carbonat de sodiu, izocianat, pelicule de protecție, detergenți, iar în colaborare cu firma Dow instalații pentru fabricarea de acrilați, butanol, caprolactamă, fibre acrilice, poliamidice și poliesterice. Numai grupul Dow-Badische dețin în prezent 2 600 de salariați și își extinde profilul de fabricație pe unul din amplasamente, și anume la Freeport cu o instalație de oxosinteză și cu o a doua instalație de policaprolactamă de 80 000 t/an.

Firma Bayer este asociată cu trei firme diferite americane producînd coloranți organici, intermediari, uretani (cel mai mare producător din S.U.A.), policarbonați (al doilea producător din S.U.A. ca mărime), polieteri și poliesteri, medicamente de uz veterinar și antidăunători agricoli.

Firma Hoechst deține sub denumirea de American Hoechst Corporation nu mai puțin de cinci uzine pentru fabricarea de coloranți, auxiliari textili, medicamente de uz uman și veterinar. Este interesant de menționat că firma American Hoechst a fost înființată în 1965 cu un capital de 17,5 mil. dolari și că în 1968 a avut o cifră de afaceri de 71,7 mil. dolari. Separat de American Hoechst Corporation, firma vest germană Hoechst s-a asociat cu alte trei firme americane pentru fabricarea de fibre poliesterice Trevira, pentru filme poliesterice, pentru fabricarea de clorură de polivinil și pentru cerneluri.

Firma Wacker-Chemie s-a asociat cu două firme americane pentru fabricarea de semiconductori și de rășini siliconice.

Din Italia, o singură firmă, Montedison a investit capital în S.U.A. intrînd în participație la o instalație de polipropilenă cu o capacitate de 36 000 t/an, care a fost pusă în funcțiune în anul 1963. Uzina a început să aducă beneficii abia din anul 1968 și se prevede dublarea capacității de producție la 72 000 t/an.

Grupul olandez AKZO a intrat în participație cu două societăți nord-americane, și anume:

— American Ensa Corporation pentru fabricarea de fibre poliamidice, poliesterice și celulozice în cadrul a 10 instalații situate pe 6 amplasamente ce folosesc 11 000 de salariați. Valoarea cifrei de afaceri a acestei societăți a atins 238,6 mil. dolari în 1968.

— Internațional Salt-Company pentru exploatarea sării, devenind al doilea mare producător de sare al S.U.A.

— Grupul olandez DSM a investit în industria azotului capitaluri importante începînd din anul 1962 în colaborare cu Columbia Nitrogen Corporation cu care exploatează o uzină ce cuprinde instalații de amoniac, uree, sulfat de amoniu și azotat de amoniu. De asemenea în colaborare cu o altă societate grupul DSM exploatează o instalație de caprolactamă de 20 000 t/an.

Dintre societățile chimice elvețiene, patru au investit capitaluri în S.U.A. Acestea sînt CIBA profilată pe medicamente, coloranți, rășini termorigide și pigmenți; Geigy profilată pe medicamente, antidăunători; Sandoz profilată pe coloranți, medicamente și auxiliari textili și Lonza profilată pe sorbită, amine terțiare, cloruri de alchil etc.

O societate mixtă olandezo-britanică, și anume grupul Shell dispune în S.U.A. de 8 rafinării, precum și de numeroase instalații profilate pe antidăunători, îngrășăminte cu azot, glicerină, apă oxigenată, metiletilcetonă, alcool butilic terțiar, alcool izopropilic, acetonă, detergenți, etilenoxid și derivați, fenolrășini epoxidice, polistiren, polipropilenă, cauciuc stirenbutadienic, cauciuc poliizoprenic etc.

Dintre firmele britanice cu profil chimic, următoarele au investit capitaluri mai importante în S.U.A.:

— British Petroleum care în colaborare cu firma Standard Oil of Ohio deține rafinării de petrol, instalații pentru purificarea uraniului, instalații pentru amoniac, uree și alte îngrășăminte cu azot, instalații pentru acrilonitril și metacrilonitril. În prezent această societate construiește o instalație de amoniac de 1 500 t/zi, una de uree de 700 t/zi și una de bioxid de carbon de 650 t/zi ce vor fi puse în funcțiune în 1971.

Concernul englez I C I a investit importante capitaluri în S.U.A. în colaborare cu patru alte societăți. În uzinele acestora situate pe 16 amplasamente se produc coloranți și pigmenți, auxiliari textili, plastifianți, filme și fibre poliesterice și poliamidice, toluen diizocianat, anilină, difenilamină, precum și catalizatori. În anul acesta vor fi puse în funcțiune instalații pentru fabricarea de politetrafluoretilenă, precum și pentru adezivi pe bază de uretani.

★ ★ ★

În Finlanda, Societatea Oulu Oy a dat în folosință o instalație industrială ce produce anual 10 000 t clorat de sodiu sub formă cristalină. Fabrica lucrează după procedeul francez al firmei Krebs cu celule de tip NC. Caracteristica procesului o constituie circulația naturală a electrolitului, precum și construcția anozilor de titan platinați.

Capacitatea de producție este prevăzut să crească cu încă 6 000—8 000 t/an.

★

În Italia, la Novara, este în construcție o fabrică de acid azotic ce va lucra după procedeul Kuhlmann. Capacitatea de producție planificată este de 150 000 t anual și urmează să fie dată în folosință la sfîrșitul anului 1971.

O mare parte din produsul finit se va ultiliza la obținerea acidului adipic, iar oxizii de azot rezultați în proces se vor recircula.

★

Producția de oxid de magneziu din apă de mare a fabricii de la Sant-Antioca (Sardinia) urmează să crească pînă la sfîrșitul anului 1971 de la 50 000 t la 120 000 t. Această mărire se realizează cu ajutorul tehnic al firmei engleze Steetley și va costa 6 mil. lire sterline.

★

Producția mondială de îngrășăminte cu azot, după date FAO, a crescut în anul 1968—1969 cu 10,4%, fiind de 27,58 mil. t N, în timp ce consumul s-a mărit

cu 9,9%, adică 26,77 mil. t N. Pentru anul 1969—1970 se prevede o creştere cu 13%, adică 31,23 mil. t, faţă de un consum de 29,1 mil. t, respectiv o creştere de numai 9%.
Îngrăşămintele cu fosfor au ajuns, în aceeaşi perioadă, la 18,1 mil. t P_2O_5, înregistrînd o creştere de 2%, iar îngrăşămintele cu potasiu au reprezentat 15,9 mil. t K_2O, adică cu 4,6% mai mult.

★

Cel de al doilea mare complex petrochimic al Turciei este în construcţie la Izmir. Acesta va costa 300 mil. dolari şi se realizează cu ajutorul tehnic din Japonia. Primele instalaţii vor începe să producă în anul 1971, urmînd ca în anul 1975 să se ajungă la întreaga capacitate.
Principalele produse vor fi:

	t/an
etilenă	200 000
clor	63 000
stirol	34 000
clorură de vinil	95 000
p-xilol	27 000
o-xilol	28 000
benzol	83 000
ciclohexan	31 000
polietilenă (densitate mare)	45 000
polietilenă (densitate mică)	30 000
polipropilenă	35 000
PVC	91 000
polistirol	32 000
oxid de etilenă	46 000
etilenglicol	30 000
dimetiltereftalat	40 000
anhidridă ftalică	29 000
trietanolamină	2 000

★

Producţia de substanţe tensioactive a Japoniei a crescut în anul 1969 cu 18,2%, faţă de anul precedent, în care s-a înregistrat o mărire de numai 17%. Substanţele anionice reprezintă 50% din total, cele neionice 40%, iar restul cationice şi amfotere.
Producţia acestor substanţe, în ultimii doi ani, a fost următoarea:

Substanţe tensioactive	1968	1969	1969/1968, %
Anionice	106 700	127 871	+20
Cationice	15 773	18 004	+14
Neionice	87 699	101 380	+16
Amfotere	1 591	1 950	+23
Altele	6 122	7 548	+23
Total	217 894	256 753	+18

Pentru anul 1975 se prevede o producţie de 488 000 t din care 24 000 t substanţe neionice (55%).

★

În Belgia, în zona portului Anvers, se construieşte cea mai importantă unitate pentru producerea oxigenului şi azotului.
Aceasta va avea o capacitate zilnică de 1500 t oxigen, fiind cea mai mare de acest fel din lume. În acest fel va fi satisfăcut atît necesarul prezent şi viitor din industria chimică, cît şi cea metalurgică.
Instalaţia se realizează de către grupul industrial L'Air Liquide.

★

În martie 1970, a intrat în producţie în cadrul complexului de la Lillo, la nord de Anvers, uzina de acid prusic folosit ca materie de bază pentru o serie de produse laborioase. În cursul aceluiaşi an va începe să producă instalaţia de apă oxigenată cu o capacitate de 36 000 t/an şi cea de aerosil de 8 000 t/an.
Printre secţiile ce urmează să fie ulterior date în funcţiune se menţionează: clorura de cianogen de 10 000 t/an, cianamida de sodiu de3000 t, ferocianamida de calciu de 17 000 t şi perboratul de sodiu de 60 000 t/an. Întregul complex va utiliza 500 de muncitori.

★

Algeria, prin societatea petrolieră Sonatrach, a semnat două contracte pentru construirea, cu firme franceze specializate, a celei de a patra conductă pentru transportul petrolului brut spre mare, iar cu un consorţiu japonez pentru realizarea rafinăriei de la Skikda. Conducta pentru transportul petrolului va costa 400 mil. dinari şi va fi finanţată de două bănci franceze pe termen de opt ani. Capacitatea de transport a acesteia va fi, în final, de 30 mil. t şi va fi dată, parţial, în producţie la sfîrşitul anului 1971.
Construcţia rafinăriei de la Skikda a început în decembrie 1969 şi va costa 350 mil. dinari, realizîndu-se cu ajutorul societăţii Japon Gasolin. Această rafinărie, a cărei dare în funcţiune este prevăzută pentru martie 1972, va prelucra 2,5 mil. t/an petrol brut, precum şi 160—200 000 t reziduuri petroliere. Producţia anuală va fi aproximativ următoarea: 84 000 t butan şi propan, 370 000 t benzină, 360 000 t produse nafta, 150 000 t carburanţi, 330 000 t produşi graşi, 750 000 t motorină, 65 000 t bitum, 2 200 t lubrifianţi şi 5 200 t parafine.
De asemenea s-au cerut oferte pentru a doua rafinărie, cu o capacitate de 4 mil. t/an, ce se va construi în aceeaşi localitate şi care va servi ca punct de plecare pentru un mare complex petrochimic.

★

În cursul anului 1969 societatea Degussa a construit, la Frankfurt, o instalaţie pentru obţinerea bioxidului de tiouree,după un procedeu propriu care porneşte de la tiouree şi o legătură de oxigen activ. Cererea mereu crescîndă de bioxid de tiouree, din următorii ani, va putea fi uşor satisfăcută, producţia acestuia decurgînd fără dificultăţi.

★

În Belgia, la Feluy, pe o suprafaţă de 200 ha este în construcţie un mare complex petrochimic, ce va fi alimentat cu materie primă din Anvers prin intermediul unei conducte. Investiţiile se ridică la 5 miliarde franci belgieni.
Prima instalaţie ce se va da în funcţiune va fi cea de polistiren şi de produse asociate, cu o capacitate iniţială de 45 000 t/an, urmînd să ajungă, ulterior, la 100 000 t.
Faza următoare priveşte realizarea şi a altor secţii, printre care una de 225 000 t/an stiren.

★

În Australia, Societatea Humphreys — Glasgow, dă în exploatare un mare zăcămînt de roci fosfatice situat în insula Christmas. Aici se construieşte o uzină pentru concasarea şi sortarea fosfaţilor, avînd o capacitate de 400 t/h. Darea în producţie a fost prevăzută pentru luna august 1970, furnizînd astfel materie primă pentru industria de îngrăşăminte din Australia şi Noua Zeelandă.

★

Descoperirea unor noi zăcăminte de celestină, în insula Cap Breton — Canada, a dus la construirea rapidă, în apropierea minei, a unei uzine pentru valorificarea stronţiului.
S-au extins şi au fost găsite noi domenii de utilizare a carbonatului de stronţiu, unul din cele două produse fabricate aici, şi anume: la televiziunea în culori şi la motoarele electrice mici pentru curent continuu.
Tratarea minereului se efectuează în două unităţi: una de preconcentrare existentă la mină şi alta de transformare a acestuia în carbonat şi azotat de stronţiu, situată în localitatea Point—Edward. Aceasta din urmă va produce 30 000 t produse/an şi 70 000 t subproduse.

★

În Spania, la Puertollano, se construieşte, în colaborare cu firma americană Hooker, o mare uzină pentru obţinerea maselor plastice. Aceasta va costa 35 mil. dolari şi va fi dată în exploatare la sfîrşitul anului 1971. Capacitatea iniţială de producţie va fi de 80 000 t/an monomer.

★

La Tarragone, în apropierea Barcelonei, este în construcţie o a doua uzină pentru obţinerea izocianaţilor, produşi de bază la fabricarea poliuretanului expandat.
Instalaţia este astfel concepută, încît să poată să treacă uşor de la producţia iniţială de 12 000 t la 24 000 t/an. Investiţiile necesare sînt evaluate la 57 milioane DM.

★

Un nou procedeu pentru obţinerea alcoolului etilic prin hidratare directă se aplică industrial, în SUA, în instalaţia în curs de construcţie de la Tuscola, statul Illinois. Aceasta va avea o capacitate anuală de 250 mil, l alcool etilic şi va intra în producţie în septembrie 1971.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Krefeld-Nerdingen, se realizează o instalaţie pentru obţinerea pe cale sintetică a ortofenilfenolului. Aceasta aplică procedeul Bayer şi urmează să producă la sfîrşitul anului 1971.
Ortofenilfenolul, care rezultă pînă în prezent în exclusivitate ca produs secundar la fabricarea fenolului, pornind de la clorbenzen, se utilizează din ce în ce mai mult ca materie primă pentru producerea agenţilor de conservare a dezinfectanţilor.
Înlocuirea la fabricarea fenolului a clorbenzenului cu cumen a dus în ultimii doi ani la o lipsă de ortofenil-

fenol. Sinteza acestuia va îmbunătăți situația existentă. Instalația va produce, la început, 1 000 t/an.

★

În cadrul uzinelor de la Acquitaine, Franța, se aplică la scară industrială un nou procedeu de recuperare a acidului sulfuric rezidual cu 40%, rezultat în secția de laurillactamă, care conține ca impurități o serie de compuși cu azot și carbon.
Acesta se prelucrează după procedeul Chemiebau-Zieren, care permite obținerea fie a sulfului pur, fie a acidului sulfuric concentrat. Instalația are o capacitate anuală de 24 000 t/an H_2SO_4 și va produce la jumătatea anului 1970.

★

O fabrică pentru obținerea crezolilor și xilenului pe cale sintetică după o metodă nouă este în construcție, în Anglia, la Four Ashes. Aceasta va avea o capacitate de producție finală de 20 000 t/an. Inițial, va porni în anul 1971 prima linie de fabricație de 5 000 t ortocrezol. Acesta va fi folosit, în principal, la obținerea ierbicidelor, a aromatelor cumarinice pentru industria parfumurilor și a rășinilor sintetice speciale.

★

La Severodonezk, Ucraina, se realizează cu ajutorul tehnic al firmei germane BASF o instalație pentru obținerea materiilor de bază necesare fabricării fibrelor sintetice. Aceasta va produce anual 20 000 t sare AH, un produs principal la obținerea nylonului 6.6. Valoarea investițiilor sînt evaluate la 80 mil. DM. Punerea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1973.

★

În Olanda, la Rotterdam, se construiește cea mai importantă uzină de gaze industriale, a doua de acest fel după cea de la Terneuzen, care are însă o capacitate mai mică. Aceasta va produce zilnic 1 000 t oxigen, 225 t vapori/h, precum și mari cantități de azot.
O parte din aceste produse vor alimenta, printr-o conductă, fabrica de oxid de propilenă existentă în construcție, iar restul se vor vinde sub formă de gaze lichefiate îmbuteliate. Primele lucrări au început în mai 1970, urmînd ca instalația să producă în toamna anului 1971.

★

În apropierea Atenei, la Néo Erythréa, a început construcția unui mare combinat farmaceutic, care va satisface, aproape în întregime, necesarul intern, pînă în prezent acesta fiind acoperit din import, în proporție de 80%.
Investițiile globale sînt de 115 mil. dolari din care 85 mil. reprezintă utilaje din import.
Fabrica care se va dezvolta în mai multe etape va începe să producă cu prima instalație în 1971.

★

În Anglia, societatea Humphreys — Glasgow, construiește și furnizează echipamentul necesar unei uzine ce va produce alchilat de plumb. Aceasta este amplasată la Ellesmere Port și va costa 3 mil. lire. Punerea în funcțiune va avea loc la începutul anului 1971.

★

În Bavaria, la Ingolstadt, firma Hoechst construiește o mare instalație pentru producerea anuală a 90 000 t acrilonitril monomer. Aceasta va costa 30 milioane dolari și va lucra după procedeul japonez Sohio. Monomerul se va utiliza la obținerea fibrelor acrilice de tip Dolan. În anul 1972, la darea în producție, fabrica de la Ingolstadt va produce 60 000 t fibre Dolan.

★

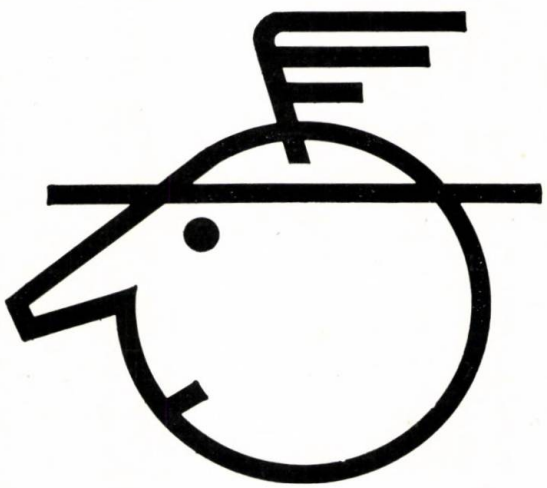
O fabrică de 1000 t/zi metanol este în construcție în Japonia, la Sakai, proiectată de societatea Kellogg. Construcția și ingineria este asigurată de două firme japoneze. Darea în funcțiune a acestei instalații, printre cele mai mari din lume, este prevăzută pentru anul 1971.

★

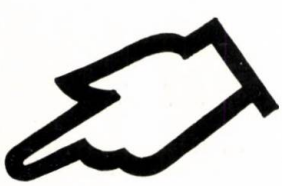
La Cheswold, în S.U.A., a intrat în producție o fabrică ce va produce anual 11 500 t emulsie și latex de acetat de polivinil. Aceasta a costat 2,9 milioane dolari și a fost construită într-un an și jumătate.

★

În S.U.A., la Perth Amboy, a început montajul unei noi instalații pentru fabricarea metilolpropanului. Aceasta va avea o producție de circa 7 500 t/an și costă 2,5 mil. dolari.



V/O „SOJUZCHIMEXPORT" se ocupă de exportul unei largi game de produse chimice destinate diferitelor ramuri ale industriei și agriculturii, precum și de exportul produselor chimice de întreținere.



V/O „SOJUZCHIMEXPORT"

32/34, Smolenskaja-Senaja
Moscova G—200 Telex; 295, 296 Telefon: 244—22—84

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Distribuţia fenolului între apă şi unii dizolvanţi organici. A fost studiată extracţia fenolului din soluţiile sale apoase diluate în diferiţi dizolvanţi organici (alcool octilic, decilic, amilic, butilic, cloroform, benzen, tetraclormetan, ciclohexan, octan, *n*-hexan) în funcţie de diverşi factori (valoarea *p*H-ului soluţiei, concentraţia de echilibru între fenol şi faza apoasă, caracteristică dizolvantului).

Din distribuţia fenolului între faza apoasă şi faza organică nemiscibilă cu prima, la concentraţii de echilibru a fenolului de ordinul $10^{-5}-10^{-3}$ mol/l s-a calculat constanta de distribuţie.

Se arată dependenţa extracţiei fenolului de valoarea *p*H-ului fazei apoase şi se calculează constanta de ionizare a fenolului.

Se arată, de asemenea, că la extracţia fenolului cu amestec de dizolvanţi constanta de repartiţie se abate de la valoarea aditivă în sensul creşterii.

Korenman, I. I., J. Prikl. Him. **43**, nr. 5, mai 1970, p. 1100–1107.

Adsorbţia 2-metildodecanului pe un zeolit tip 5 A. Se experimentează adsorbţia din fază gazoasă, între 300 şi 400°C, a 2-metil-alcanilor cu lungime de catenă medie pe zeoliţi 5 A. Izotermele de adsorbţie sînt de tip I după Brunauer. Valorile constantelor de echilibru de adsorbţie, ca şi efectele termice, sînt de acelaşi ordin de mărime ca şi în cazul *n*-alcanilor izomeri. Faţă de aceştia din urmă, apar însă diferenţe sensibile în ceea ce priveşte cinetica de adsorbţie; calculat pe baza vitezei de difuzie, diferenţa între 2-metildodecan şi *n*-tridecan, la 300°C şi 0,2 mm Hg este de 200 ori.

Se deduce că separarea *n* – alcanilor de izoalcani se bazează pe un efect „cinetic" de site moleculare şi nu pe un efect „stereoselectiv" de sită moleculară.

Henning, W., Fiedrich, G., Schirmer, W., Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 5, mai 1970, p. 299–302.

Metode pentru cercetarea cinetice i reacţiilor catalitice. Cercetările cinetice au devenit în ultima vreme un auxiliar preţios pentru clarificarea aspectelor cantitative ale reacţiilor chimice, ele concentrîndu-se, în special, pe obţinerea unor date cît mai exacte.

Articolul tratează în special obţinerea şi interpretarea datelor cinetice în domeniul catalizei heterogene. Pornind de la datele de laborator se examinează în parte fiecare din metodele utilizate şi tipurile de reactoare folosite (integral, diferenţial, metoda gradienţilor, metoda impulsurilor etc.) arătîndu-se avantajele şi dezavantajele lor. Se demonstrează că cea mai bună metodă este metoda „fără gradienţi".

Kiperman, S. L. Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 6, iun. 1970, p. 327–333.

Cinetica şi mecanismul de oxidare a alchenelor cu săruri de paladiu. S-a studiat influenţa prezenţei compuşilor electronodonori în catalizatorul de clorură de diizobutil-aluminiuo-leat de nichel, la codimerizarea etilenei cu propilenă asupra vitezei şi orientării reacţiei.

Introducerea în sistemul catalitic de fosfine terţiare [$(C_6H_5)_3P$, (izo–$C_3H_7)_3P$] în raport de 1–5 moli la 1 mol de metal permite orientarea codimerizării în sensul formării cu precădere a metilbutenelor. Acest rezultat prezintă un interes practic deosebit ca bază a procesului industrial de obţinere a izoprenului din etilenă şi propenă.

Etilena şi propena (amestec 1 : 1 vol) s-au trecut timp de 3 ore la 25°C şi presiune normală cu o viteză de 6 l/h peste catalizator conţinînd izo-$(C_4H_9)_2AlCl$ şi oleat de Ni şi fosfină terţiară în toluen. Structura fosfinei are o influenţă mare asupra orientării codimerizării; în compoziţia fracţiei C_5 obţinută în absenţa fosfinelor metilbutenele au reprezentat în % greutăţi 37,9%, cu $(C_6H_5)_3P$ – 60,9%, iar cu (izo-$C_3H_7)_3P$ – 89,5%.

Feldblum, V. Ş., Leşova, A. I., Petruşanskaia, N. V., J. Org. Him., **6**, nr. 5, mai 1970, p. 1113–1114.

Cinetica şi mecanismul oxidării alchenelor cu săruri de paladiu. Sînt trecute în revistă datele experimentale din literatură privind echilibrul formării complecşilor π ai paladiului ($C_n H_{2n} PdCl_3^-$, $C_nH_{2n} PdCl_2OH$, $C_nH_{2n} PdOH^-$, $(C_nH_{2n})_2 PdCl_2$) şi cinetica reducerii sărurilor de paladiu cu alchene în dizolvanţi conţinînd grupări hidroxilice. Reducerea implică formarea complecşilor π. Se tratează în continuare transformarea acestora în compuşi organici cu paladiu cu legături σ şi descompunerea lor heterolitică.

Se propune un mecanism detaliat al izomerizării π–σ şi al descompunerii compuşilor organici ai paladiului.

Lucrarea are 88 referinţe bibliografice.

Moiseev, I. I. Kinetika i Kataliz, **11**, nr. 2, mart. – apr. 1970, p. 342–356.

Studiul cineticii reacţiei de oxidare în faza lichidă a *p*-xilenului la acid tereftalic cu catalizator de cobalt-brom. S-a studiat cinetica reacţiei de oxidare a *p*-xilenului în soluţie de acid acetic, catalizată de acetat de cobalt şi bromură de sodiu, precum şi posibilitatea înlocuirii totale sau parţiale a catalizatorului de cobalt cu alte metale mai ieftine (crom, nichel, mangan).

S-au obţinut pentru cele două stadii, cel al oxidării *p*-xilenului la acid *p*-toluic şi al oxidării acestuia la acid tereftalic, ecuaţiile cinetice:

$$\omega_1 = k_1 [Co^{2+}] [Br^-]^{0,5} [C_8H_{10}]$$
$$\omega_2 = k_2 [Co^{2+}] [O_2]^{0,5}$$

La înlocuirea în etapa a doua a reacţiei, a catalizatorului de cobalt cu săruri de Ni, Cr sau Mn, nu s-a obţinut acid tereftalic. La valori constante ale sării de Co ($6{,}77 \cdot 10^{-2}$ mol/l) şi a bromurii ($7{,}16 \cdot 10^{-2}$ mol/l) şi variabile ale sărurilor de Ni, Cr şi Mn s-a observat în cazul primelor două (chiar şi la cantităţi mici) o creştere a vitezei de oxidare urmată de o scădere. Sarea de Mn are doar efect negativ.

Digurov, N. G., Diaconov, I. A., Lebedev, N. N., Sucikov, V. V., Iuşkova, L. A.; Izv. Visşih. Ucebn. Zavedenii, Him. i. Himi. Tehnol. **13**, nr. 3, 1970, p. 407–411.

Cinetica şi mecanismul deshidratării alcoolilor pe catalizatori de oxid de aluminiu. Sînt analizate datele recente de literatură privind formarea de alchene şi eteri din alcooli în cataliză eterogenă pe oxid de aluminiu.

Metodele propuse de Ipatieff, Eucken, Pines, etc. nu răspund întru totul cineticii experimentale. Pe exemplul deshidratării izopropanolului, a cărei cinetică de reacţie a fost amplu cercetată de autori, se propune ecuaţia:

$$r = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_W P_W + K_O P_O + K_E P_E)^2}$$

în care r (mol/g. min) este viteza reacţiei de formare a propenei; k – constanta de viteză a reacţiei de suprafaţă; K_i—constanta de echilibru a adsorbţiei, iar P_i – presiunea parţială a substanţei i, indicii A-izopropanol, W-apă, O-propilenă,E-diizopropileter.

Pentru perioada iniţială, este valabilă relaţia:

$$r_0 = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A)^2}$$

Din datele cinetice se propune un mecanism de reacţie bazat pe următoarele considerente:

– pentru reacţie, sînt necesare, dar nu suficiente, grupe hidroxil superficiale;

– acelaşi lucru este valabil pentru centri acizi Lewis;

– ecuaţia cinetică implică un mecanism cu două centre.

Se dă schema unui astfel de mecanism.

Bremer, H., Steinberg, K. H., Glietsch, J., Lusky, H. Werner, U., Wendlandt, K. D., Z. Chem., **10**, nr. 5, mai 1970, p. 161–167.

Studiul derivatografic al catalizatorilor de fier-crom utilizați pentru conversia Co cu vapori de apă. S-a utilizat analiza derivatografică pentru studiul catalizatorilor industriali și experimentali de fier-crom, folosiți în procesul de producere a hidrogenului prin conversia oxidului de carbon cu vapori de apă. S-a constatat că proprietățile catalizatorilor cercetați sînt puternic influențate de temperatura de lucru din timpul procesului de sinteză și de condițiile în care se efectuează precipitarea catalizatorilor. S-a determinat natura cristalină a compușilor care se formează în masa catalizatorilor la diferite temperaturi.

Danilczyk, N., Przem. Chem., **49**, nr. 5, mai 1970, p. 269–272.

Zeoliți cu conținut de Fe — catalizatori ai oxidării avansate a propenei. S-a studiat comportarea catalitică a zeoliților cu conținut de fier la oxidarea avansată la peste 400°C a propenei. Activitatea catalitică a zeoliților de tip NaX, NaY, CaX și CaA crește sensibil la înlocuirea ionilor de Na^+ sau Ca^{2+} cu ionul de fier.

Experimentările s-au efectuat într-o instalație continuă lucrînd la presiune atmosferică, compoziția produșilor de oxidare determinîndu-se cromatografic.

Viteza de formare a CO_2 pe zeolitul FeNaX-3 la 420°C este proporțională cu concentrația în propenă și nedepinzînd de conținutul în oxigen a amestecului gazos ($C_{O_2 min} = 5\%$ vol). Modificarea gradului de înlocuire a ionilor de Na^+ sau Ca^{2+} cu ionul de Fe^{2+} în zeoliți de tip X, Y și CaA influențează constanta de viteză și conversia propenei.

Astfel, în cazul zeolitului NaY, k este $8{,}9 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}, iar conversia 8,6%, pentru a atinge la zeolitul FeNaY-6 cu un grad de înlocuire a ionului de Na^+ cu ionul de Fe^{3+} de 78,7% valoarea k de $29 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}, iar conversia 26%.

Skalkina, L. V., Kolcin, I. K., Margolis, T. I., Ermolenko N. F., Levina, S. A., Malașevici, L. N. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him. nr. 5, mai 1970, p. 980–984.

Influența suportului asupra proprietăților catalitice ale argintului în procesul de transformare a metanolului la formaldehidă. Gradul de transformare a metanolului în formaldehidă folosind diverși catalizatori de argint variază între 60 și 80%, iar selectivitatea procesului între 85 și 92%. Se consideră catalizatorii de argint pe suport ca avînd în continuare perspective industriale avantajoase.

Ca suport s-a folosit piatra ponce, oxid de aluminiu activat, silicagel, corindon și carborund sub formă de particule de 1–2 mm. Catalizatorii au fost experimentați între 600 și 712°C determinîndu-se în fiecare caz gradul total de transformare a alcoolului și selectivitatea procesului.

Gradul de transformare a variat între 32,8 și 69,1%, iar selectivitatea între 10,7 și 91,6%.

Cei mai buni catalizatori s-au dovedit a fi argint pe piatră ponce (conversie 69,1%, selectivitate 89,9%) la 665°C și argint pe carborund (conversie 68,9%, selectivitate 91,6%) la 645°C.

Obrazțov, A. E., Șașalevici, M. P., Popov, I. I., Taraban, L. P., Varkova, N. P., Șevcenko, A. G. Him. Promîșl. nr. 5, mai 1970, p. 343–344.

Fixarea catalitică a azotului. Se studiază problema cauzelor caracterului necatalitic al reacțiilor de fixare a azotului în prezența compușilor metalelor de tranziție Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ti, Mn, Ni.

Pentru reducerea catalitică a azotului în condiții blînde nu este suficientă prezența unui reducător puternic și a unui catalizator (combinație a unui metal de tranziție); este necesară, de asemenea, crearea de condiții pentru ruperea legăturii metal de tranziție — azot în derivații tip nitrură, care se formează și pentru regenerarea în acest fel a compusului activ a metalului de tranziție. În acest scop se recomandă folosirea de acizi aprotici, ca, de exemplu, $AlBr_3$.

S-au găsit și studiat sisteme catalitice care fixează azotul, avînd ca reducător Al, $LiAlH_4$ sau (izo $- C_4H_9)_3Al + H_2$, iar în calitate de acid Lewis $AlBr_3$ și drept catalizator un compus al titanului (de exemplu $TiCl_4$).

Volpin, M. E., Ilatovskaia, M. A., Șur, V. B. Kinetika i Karaliz· **11**, nr. 2, mart.–apr. 1970, p. 333–341.

INGINERIE CHIMICA

Controlul prin calculatoare electronice al unei uzine petrochimice. Recent, unul din noile complexe petrochimice din Marea Britanie, a cărui investiție se ridică la circa 60 milioane lire sterline, situat la Baglan Bay, a hotărît să treacă la conducerea integrală a proceselor tehnologice pe baza unui sistem de computere, care în același timp vor satisface și noile cerințe privind problemele administrative și de proiectare. Este pentru prima dată în Europa, cînd o întreagă uzină este pusă sub controlul unui grup de calculatoare, iar deciziile privind administrarea unui astfel de complex industrial să fie luate pe baza datelor furnizate de acestea. Este vorba, inițial de trei mașini Terranti de tip Argus 500, care în faza inițială vor avea numai funcția de a înregistra date și a le prelucra pentru luarea deciziilor corespunzătoare. Ulterior, ele urmează să treacă pe controlul tehnologic al instalațiilor și să fie conectate cu o a patra mașină. Articolul descrie pe larg schema de conexiune a calculatoarelor cu instalațiile tehnologice, diferitele nivele de control, aparatele de măsură și control, experiența acumulată etc.

Butler, P. A., Chem. Process Eng., **51**, nr. 7, iulie 1970, p. 88–90.

Despre absorbția vaporilor de apă în acid sulfuric. Uscarea gazelor cu acid sulfuric este un procedeu devenit clasic în industria chimică. Calculul și dimensionarea aparatelor întîmpină însă dificultăți atunci cînd se tratează fenomenul transportului de masă, deoarece lipsesc coeficienții necesari. Se tratează calculul coeficienților de transport de masă și utilizarea lor la absorbția vaporilor de apă în acid sulfuric concentrat în coloane cu umplutură sau coloane cu strat spumant în contracurent.

Se demonstrează că relația coeficientului de transport de masă este o funcție a concentrației medii a acidului, a temperaturii medii a gazului, a vitezei gazului și a gradului de utilizare a coloanei cu umplutură. În cazul stratului spumant, relația include pe lîngă viteza și temperatura gazului și înălțimea stratului spumant.

Peter, A. Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 7, iul. 1970, p. 410–412.

Separarea particulelor de praf dintr-un gaz cu ajutorul patului fluidizat. Avantajul patului fluidizat de a crea un curent de particule în suspensie cu fluiditate înaltă poate fi aplicat și la separarea particulelor de praf dintr-un gaz impur. Se pot alege dimensiunile particulelor astfel încît proprietățile lor să nu fie afectate de temperaturile înalte, solicitate de tehnologia respectivă.

Se stabilesc posibilitatea separării din gaze a particulelor cu dimensiuni cuprinse între 0 și 60 μ. Se utilizează pentru aceste două posibilități: încărcarea cu electricitate statică a particulelor sau aglomerarea lor cu ajutorul unor lichide. Se realizează un grad de separare de circa 98%.

Jugel, W., Reher, E. O., Grobler, R., Tittmann, A. Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 7, iul. 1970, p. 403.

Extracția cu solvent. Se prezintă cîteva aspecte esențiale în extracția cu solvenți. Se subliniază în special fizico-chimia fenomenului prin abordarea aspectelor statice și dinamice (reprezentarea echilibrelor, viteza de transfer, teoria dublului film, timpi de transfer etc.). În cadrul aspectelor chimice ale extracției se prezintă importanța formării chelaților și a complecșilor de asociație (complecșii de solvatare sau compuși ionici).

Bazele teoretice ale procesului sînt folosite pentru a se analiza în continuare unele aspecte ale tehnologiei industriale ale extracției ca, de exemplu, alegerea solventului, alegerea metodei, a utilajului (extracție într-o treaptă sau extracție în mai multe trepte). Se descrie pe larg, ca un exemplu aplicativ, înnobilarea uraniului prin extracție.

Prugnard, J. Chim. Ind. (Paris) – Genie Chimique **103**, nr. 12, iul. 1970, p. 1438–1545.

O nouă metodă pentru cercetarea proceselor de transfer de masă și de căldură. Procesele de transfer de masă pot fi caracterizate calitativ și cantitativ prin determinări directe, iar procesele de transfer de căldură — prin determinări indirecte, folosind o nouă metodă bazată pe modele analoge. Metoda constă în studiul imaginilor colorate care se formează în urma trecerii unui amestec de aer și vapori de iod prin modelul

corespunzător, acoperit cu hîrtie de filtru, saturată cu o soluţie de amidon şi iodură de cadmiu. Se descrie aparatura necesară (inclusiv desenele de principiu) pentru efectuarea determinărilor valorilor coeficienţilor de transfer de masă. Metoda propusă este exemplificată pentru cazul transferului de masă printr-un fascicul tubular.

Marcinkowski, R. şi Zilinski, J., Przem. Chem. **49**, nr. 5, mai, 1970, p. 283–287.

Alegerea tipului constructiv optim al reactoarelor adiabatice şi a dimensiunilor fundamentale ale acestora. În ultimul timp, pentru efectuarea proceselor bazate pe reacţii exotermice în regim adiabatic, în literatura de specialitate se recomandă frecvent utilizarea reactoarelor inelare, cunoscute mai de mult din tehnica recuperării solvenţilor. Se descriu condiţiile de desfăşurare ale unor reacţii ireversibile, catalitice şi exotermice în reactoare adiabatice şi se arată că regimul adiabatic se poate asigura, în mod optim, în reactoarele inelare cu secţiune variabilă. Se dă schema de principiu a aparatului.

Rpastaturin, V. A., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. tehnol., **13**, nr. 5, 1970, p. 723–725.

Unificarea şi tipizarea utilajelor — metodă optimă pentru raţionalizarea reparaţiilor în industria chimică. Se propune o metodă de unificare a unor elemente constructive ale transportoarelor cu plăci, utilizate curent în industria chimică. Pe baza experienţei acumulate în fabricile de superfosfaţi şi supertomasină din R. P. Polonă, a rezultat că aplicarea unificării şi tipizării elementelor arătate a dus la o serie de avantaje tehnico-economice importante.

Bolek, J., Chemik, **23**, nr. 4, apr. 1970, p. 140–141.

COROZIUNE

Protecţia anticorosivă în industria chimică. I. Protecţia anticorosivă în interiorul aparaturii chimice. Pagubele datorite coroziunii se ridică în R.D.G. la circa 1 miliard DM pe an din care circa 10% (100 milioane DM) se datoresc industriei chimice. Pornind de la necesitatea luării unor măsuri imediate pe scara economiei naţionale, autorul analizează stadiul tehnicii în protecţia anticorosivă a interiorului aparaturii chimice prin placări de metale sau aliaje inoxidabile (nichelaj, cromaj, plumbuire, placare cu titan, zincuire etc.). Într-un capitol separat se analizează rolul celorlalte materiale de protecţie anorganice (nemetalice) ca, de exemplu, emailurile, oxizii metalici etc. Se accentuează rolul experimentului în stabilirea celor mai bune soluţii anticorosive cu luarea în consideraţie a tuturor factorilor electrochimici şi mecanici.

Fischer, H. W. Chem. Techn. (Berlin) **22**, nr. 6, iun. 1970, p. 341–345.

Aplicarea protecţiei anticorosive anodice. Pentru a preveni coroziunea unei serpentine de încălzire confecţionate din titan şi funcţionînd în mediu de acid sulfuric 20% s-a aplicat protecţia anodică.

În domeniul 20–65°C, o tratare termică prealabilă pînă la 600°C a titanului ameliorează considerabil — faţă de probe netratate — caracteristicile de rezistenţă la coroziune şi duc în special la densităţi de curent pasiv mai reduse. Potenţialul de protecţie optim este 600 mV. Protecţia anodică poate fi realizată cu ajutorul unei surse de tensiune constantă, cu valoarea de 1,1 V. În timpul funcţionării, valoarea medie a intensităţii curentului de protecţie este de 200 mA/m². Coroziunea este de 0,17 mm/an, reprezentînd circa o zecime din valoarea pierderii în absenţa protecţiei anodice.

Schmidt, W., Hampel, H., Grabinski, J. Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 5, mai 1970, p. 296–299.

CHIMIE ANORGANICĂ

Clorurarea continuă a apatitelor în clorură de calciu topită. Clorurile de fosfor se utilizează în industria organică şi pot servi, de asemenea, drept materii prime pentru sinteza unor compuşi anorganici ai fosforului şi pentru producerea unor îngrăşăminte speciale. S-a pus la punct un procedeu de obţinere a clorurilor de fosfor, bazat pe clorurarea continuă cu clor gazos a concentratelor de apatită în clorură de calciu topită, la temperatura de 850°C, în prezenţă de cărbune activ (cu rol de reducător). S-au stabilit condiţiile tehnologice optime ale procesului şi s-a dedus ecuaţia pentru calculul consumului de clor şi de apatită în funcţie de cantitatea de cărbune din baia topită.

Teterevkov, A. I., Pecikovski, V. V. şi Borisova, N. V., Izv. Vissih Ucebn Zarvdenii Him. i Him. Tehnol., **13**, nr. 5, 1970, p. 668–671.

Amonoliza pentaclorurii de fosfor cu clorură de amoniu în prezenţa piridinei. S-a pus la punct un procedeu de sinteză al clorfosfazenelor bazat pe reacţia de amonoliză parţială a pentaclorurii de fosfor cu clorură de amoniu în prezenţa piridinei. Condiţiile sintezei au fost: raport molar $NH_4Cl : PCl_5 = 1{,}15$; temperatura de lucru 128–132°C; raport molar piridină: $PCl_5 = 0{,}04–4{,}0$; durata reacţiei între 3 şi 24 ore.

În condiţii de lucru optime, reacţia se desfăşoară în interval de 5–8 ore, randamentul de sinteză al clorfosfazenelor cristaline fiind de 80–85%.

Jivuhin, S. M., Kireev, V. V., Popilin, V. P. şi Kolesnikov, G. S., J. Neorg. Him., **15**, nr. 5, mai, 1970, p. 1 229–1 233.

Chimismul formării ultramarinului. S-a studiat chimismul reacţiilor de formare a ultramarinului sintetic prin cele mai moderne metode de cercetare (microscopie electronică, rezonanţă electronică paramagnetică, roentgenografie, fotometrie ş.a.). Urmărirea procesului, efectuată la scară laborator, pilot şi industrială, a permis elucidarea mecanismelor de reacţie, deosebit de complexe, care intervin în procesul de fabricaţie a ultramarinului sintetic, a dus la stabilirea bilanţului precis de materiale şi la definitivarea compoziţiei chimice şi a structurii produsului finit.

Stelmaszczyk, A., Chemik, **23**, nr. 4, apr. 1970, p. 133–136.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Extragerea molibdenului din deşeurile rezultate din producţia molibdatului de amoniu. În turtele sărace, provenite din procesul hidrometalurgic de valorificare a materiilor prime bogate în molibden, se mai găsesc cantităţi de ordinul procentelor de molibden, sub formă de compuşi, ca: $CaMoO_4$, $FeMoO_4$, $PbMoO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$, MoO_2, MoS_2 ş.a. Pe baza unor cercetări experimentale a fost elaborat un nou flux tehnologic, bazat pe tratarea turtelor-deşeu, reduse în prealabil, cu soluţii de acid clorhidric, separarea soluţiei, calcinarea reziduului îmbogăţit în molibden şi leşierea amoniacală a acestuia. Procedeul asigură extragerea molibdenului din deşeuri cu randamente din circa 85%.

Airapetian, G. M. şi Kitaev, B. L., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 5, mai 1970, p. 64–67.

Căderile de tensiune în catozii celulelor de electroliză pentru producţia aluminiului. Se prezintă factorii care pot influenţa tensiunile de lucru din catozii folosiţi pentru electroliza aluminiului. Pe baza determinărilor efectuate în cadrul uzinei de aluminiu din Skawin (R. P. Polonă) s-a putut stabili dependenţa dintre durata de funcţionare a celulelor şi valorile scăderilor de tensiune pe catozi. Din totalitatea studiilor efectuate a rezultat că există posibilităţi de prelungire a duratei de funcţionare a celulelor actuale, fără a fi necesare reparaţii capitale.

Krzemien, E. şi Botor, J., Rudy Metale Niezelazne, **15**, nr. 5, mai 1970, p. 260–264.

Studiul caracteristicilor termofizice ale aluminei industriale. Alumina folosită pentru obţinerea aluminiului electrolitic constituie amestecul formelor poliforme de α-Al_2O_3 şi γ-Al_2O_3. Modificarea α-Al_2O_3 este practic nehigroscopică şi are o greutate specifică de $3{,}9–4{,}0 \cdot 10^3$ kg/m³; γ-Al_2O_3 este higroscopică şi are greutatea specifică de $3{,}6 \cdot 10^3$ kg/m³. Deoarece alumina tehnică se caracterizează prin conţinuturi variabile ale formelor cristaline arătate, s-au cercetat caracteristicile termofizice ale acestora şi s-au trasat curbele care descriu variaţia coeficienţilor de transmisie termică în funcţie de conţinutul de α-Al_2O_3 în amestec şi de temperatura de lucru. Studiul efectuat prezintă un deosebit interes practic pentru industria aluminiului electrolitic.

Veneraki, I. E., Kaceanovskaia, I. S., Topolniţki, G. G., Romanko, K. S. şi Melnicenko, V. S., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 5, mai, 1970, p. 59–61.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Studiul sistemului CeTe—Cu_2Te S-au cercetat aliajele din sistemul ternar germaniu-telur-cupru corespunzătoare secțiunii $Ge_{0,97}Te-Cu_2Te$. Secțiunea cercetată constituie un eutectic, cu domenii limitate de soluții solide. S-a stabilit că, în timpul dizolvării Cu_2Te în GeTe, o parte din atomii de cupru se dizolvă în goluri, scăzînd concentrația purtătorilor de sarcini pozitive. Alți atomi de cupru substituie germaniul și își cedează electronii de valență pentru a forma legături cu atomii de telur. Au fost trasate diagramele de echilibru ale sistemului cercetat.

Abrikosov, N.H., Bankina, V.F., Lev, E. A., Sîsoeva, L.M. și Sokolova, I. F., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 5, mai 1970, p. 864–867.

Proprietățile electrice ale suboxizilor de titan. Prin reacție în fază solidă între pulbere de titan și TiO_2, la temperaturi cuprinse între 600 și 1000°C, au fost sintetizate probe de material în sistemul Ti—O, conținînd pînă la 33,3% atomice oxigen și TiO. Pe baza analizei roentgenografice, a studiului variației greutății specifice picnometrice și a izotermelor compoziție chimică — conductibilitate electrică, în sistemul studiat s-a identificat prezența unei serii de soluții solide de interstiție. S-au cercetat caracteristicile electrice, termice și valorile efectului Hall pentru sistemele cercetate.

Aivazov, M. I., Domașnev, I. A. și Sarkisian, A. G., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 5, mai 1970, p. 846–848.

RADIOCHIMIE

Aspecte actuale ale tehnicii iradierii industriale. În prezent o serie de procedee tehnologice utilizează, pe scară industrială, tehnica iradierii. Este de menționat sub acest aspect sterilizarea medicală, fabricarea de polimeri, în special polietilenă, și anumite sinteze cu caracter special. Alegerea tehnologiei de iradiere care eventual să poată fi aplicată și pe scară industrială este în funcție de anumiți factori dintre care, cei mai importanți sînt: caracteristicile sursei de radiații, capacitatea sa de iradiere, parametrii principali ai procedeului (temperatura, presiune etc.). Autorul își propune, ținînd cont de complexitatea acestei tehnologii, ca să trateze în special acele aspecte care apar mai rar în literatura de specialitate, de exemplu mișcarea materialului față de sursa de iradiere, poziția sursei și materialului, clasificarea surselor de iradiere. Se dau indicații privind diferitele aranjamente ținînd cont de forma sursei (liniară, recipient, cilindrică).

Sucklow, W. Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 6, iun. 1970, pag. 346–350.

Aspecte preparative ale radiochimiei compușilor organici. Sînt trecute în revistă posibilitățile preparative ale folosirii radiațiilor ionizante pentru sinteza compușilor organici greu accesibili sau obținuți pentru prima oară.

Se arată particularitățile caracteristice ale proceselor de sinteză sub acțiunea radiațiilor și sînt descrise următoarele sinteze: sinteza hidrocarburilor substituite cu halogeni (1,1,1,5-tetraclorpentan, decaclorpentan, fluorbenzen, trifluortoluen, 1,1,2-trifluor- și 1-brom-2-cloretan), sulfurilor și disulfurilor organice. În continuare se descriu sinteza cu radiații a compușilor organici cu azot: sinteze pe bază de oxizi de azot (diclornitrozometan, dimerul nitrozobenzen tricarbonilului de fier), adiția acetonitrilului la compuși nesaturați (ciclopentilacetonitril, ciclohexilacetonitril, nonbornilacetonitril, cianură de benzil, heptil, octil, nonil), sinteza aminelor alifatice și aromatice a diaminelor aminarea dienelor.

În cadrul sintezei radiochimice a compușilor cu fosfor se tratează obținerea derivaților alchilici și cicloalchilici ai triclorurii de fosfor (ciclopentildiclorfosfină, ciclohexildiclorfosfină, izoheptildiclorfosfină etc.), a produșilor de adiție a PCl_3 la hidrocarburi nesaturate, a sărurilor de fosforiu din arilhalogenuri.

S-au mai sintetizat compuși organici cu staniu (R_2SnBr_2, R_3SnBr), cu oxigen (hexaclorciclopentanonă, vanilină, heliotropină), cu siliciu (adiția silanilor la etilenă).

Articolul are 86 referințe bibliografice.

Vereșinskii, I. V.; Usp. Him., **39**, nr. 5, mai 1970, p. 880–901.

CHIMIE ORGANICĂ

Metoda continuă pentru sinteza sesc viclorurii de metilaluminiu. S-a elaborat o nouă metodă continuă de sinteză a sesquiclorurii de metilaluminiu, din aluminiu metalic și clorură de metil. Reacția s-a efectuat la presiune atmosferică, în fază gazoasă, în mod continuu, folosind drept materii prime aluminiu tehnic și clorură de metil tehnică. Reactivii folosiți pentru sinteză, înainte de reacție, nu au necesitat purificări speciale sau tratamente de activare. Rezultate optime s-au obținut la temperaturi de 180–200°C, reacția avînd loc fără formare de compuși secundari.

Pasynkiewicz, S. și Dolecki, Z., Przem. Chem., **49**, nr. 5, mai, 1970, p. 273–275.

Transformarea clorurii de vinil în prezența clorurii de aluminiu. Se studiază transformările clorurii de vinil în prezența acizilor aprotici.

Sub acțiunea clorurii de aluminiu (raport molar 100: 1, temp. +25°C, timp 20 ore) și a tetraclorurii de titan, clorura de vinil polimerizează încet cu conversie de circa 10% formînd oligomeri: dimer-1,1,3-triclorbutan (25%), un amestec de trimeri nedescriși în literatură, 1,1,3,5-tetraclorhexan și 1,1,5,5-tetraclor-3-metilpentan (5%), un tetramer de compoziție $C_8H_{12}Cl_4$ (3%), precum și polimeri cu un număr scăzut de molecule conținînd resturi $CH(CH_2CHCl_2)CH_2$, CH = CH și CH_2CHCl.

Se descriu spectrele în infraroșu și de rezonanță nucleară magnetică protonică a dimerului și trimerului, iar pentru tetramer și polimer care conține 30% grupări vinilice se descrie spectrul în infraroșu stabilindu-se structurile compușilor obținuți.

Kulikova, A. E., Pinciuk, N. M., Zilberman, E. N., Slonin, I. I., Mocialova, O. A., Fedorova, L. I.; J. Org. Him. **6**, nr. 5, mai 1970, p. 924–928.

Influența oxizilor metalelor de tranziție asupra activității catalitice a oxidului de aluminiu în sinteza tiofenului prin reacția bioxidului de sulf cu hidrocarburile C_4. S-a studiat influența activității oxidului de aluminiu în funcție de temperatura de calcinare (500, 750 și 1000°C, timp de trei ore) la sinteza tiofenului din SO_2 și *n*-butan sau butene.

S-a constatat o activitate ridicată a probei calcinate la 1000°C; în prezența oxidului de aluminu randamentul în tiofen a reprezentat între 41% (din butan) și 55% (din butilenă).

S-au făcut încercări de modificare a activității prin introducerea de oxizi ai altor metale.

S-a constatat că oxizii de crom, molibden, potasiu măresc, iar cei de lantan, neobiu scad activitatea γ-aluminei calcinate la 500–750°C.

S-a tras concluzia că oxidul de aluminiu calcinat la 1000°C este mult mai activ în sinteza tiofenului decît catalizatorii în a căror componență intră oxizii mai multor metale.

Riașenteva, M. A., Atanasieva, I. A., Mihacev, H. M. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser Him. nr. 5, mai 1970, p. 1 067–1071.

Esterificarea acizilor dicarboxilici cu normal alchene. Acizii dicarboxilici au fost esterificați direct cu n-alchene, în absența totală a solvenților, la o temperatură de 150° — 200°C, folosindu-se drept catalizator un acid arilsulfonic și cantități reduse de apă, alcool, fenol sau peroxizi.

Se obțin conversii ai acizilor între 20 și 100%, selectivitatea este mai mare de 90% iar produsele sînt un amestec de mono- și disecundaralchilesteri. În cazul utilizării α-alchenelor, majoritatea produselor (80–95%) sînt 2-alchilesteri. Alchena recuperată este parțial izomerizată datorită migrării dublei legături. Se fac supoziții, pe baza datelor experimentale, asupra mecanismului prin care acționează cocatalizatorul folosit (apa, alcoolii, fenolii și peroxizii).

Marangoni, L., Caprara, G., Bonacossa, C. Chim. Ind., Milano, **52**, nr. 6, iul. 1970, p. 545–549.

N-Oxizi de imidazol și benzimidazol. De la primele lucrări ale lui E. Ochiai asupra N-piridinoxidului, cercetătorii și-au concentrat atenția asupra N-oxizilor altor combinații heterocicle, ca imidazolul și benzimidazolul, în vederea descoperirii unor noi compuși cu efecte biologice interesante.

Autorul redă progresele recente în sinteza oxizilor, menționînd diferitele căi posibile, ca, de exemplu, pentru N-oxidul de imidazol, din α-hidroxiiminocetonă și din α-hidroxilaminooxima, iar pentru N-oxidul de benzimidazol din orto-nitroalinină, din N-oxidul de chinoxalină sau din α-aminoacizi. În cadrul reacțiilor acestor compuși se remarcă faptul că oxizii prezintă,

față de legătura N—O din heterociclii, o creștere a electrofiliei poziției C_2. În favoarea acesteia pledează, în special, cicloadițiile 1,3-dipolare și reacțiile cu grupe nucleofile.

Lettan, H. Z. Chem. **10**, nr. 6, iun. 1970, p. 211—215.

INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANȚI MEDICAMENTE

Un nou procedeu de fabricare a izoprenului. Necesarul de izopren monomer urmează să crească de la circa, 110 000 t/an, cît este în prezent, la 280 000 t/an în anul 1973.

În această situație este cu totul justificată intenția celor mai mulți producători de a perfecționa procedeele actuale sau de a realiza tehnologii noi care să conducă la un preț de cost cît mai redus, știut fiind că prețul izoprenului va dicta, în ultima instanță, și prețul cauciucului poliizoprenic.

Unul dintre ultimele procedee realizate pe scară de laborator se bazează pe următoarele reacții:

a) $HCl + CH_3OH + CH_2O \rightarrow H_2O + CH_3-O-CH_2-Cl$

b) $CH_3-O-CH_2Cl + CH_2 = C(CH_3)_2 \xrightarrow{TiCl_4} (CH_2)_2C \cdot ClCH_2 \cdot CH_2-O-CH_3$

c) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2 \cdot CH_2-O-CH_3 \rightarrow CH_3OH + HCl +$

$$+ CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CHCH_2$$

După cum se observă, tehnologia aceasta încearcă să elimine, în parte, deficiențele procedeului bazat pe dimetildioxan, obținîndu-se un număr mai redus de produse secundare și posibilitatea ca două din materiile prime (metanolul și formaldehida) pentru sinteza clormetileterului să poată fi recuperate și recirculate.

Faza de piroliză are loc, fie în solvenți de tipul N-metilpirolidonei, fie în prezența catalizatorilor de tipul sitelor moleculare.

Se poate lucra atît cu izobutenă pură, cît și cu o fracțieune C_4 cu un conținut variabil de izo și normalbutene. Randamentele față de materia primă se situează între 60—70% după conținutul de butene al fracțiunii inițiale.

*** Chem. Eng. News, **48**, nr. 28, 6 iul. 1970, p. 60—62.

Oxidarea electrochimică a anilinei și a derivaților ei. Se efectuează macroelectroliză (50 ore la 7,5. 10^{-3} A/cm²) pe anod de platină a soluțiilor apoase de anilină și de derivați, la potențial constant în soluție tampon slab alcalină și la 25°C. Identificarea prin cromatografie de hîrtie a produșilor de oxidare a anilinei a arătat prezența în sistem după electroliză a *n*-benzochinonei, p-aminofenolului și a altor substanțe. Pe baza ecuației lui Levici s-a determinat numărul electronilor participînd la oxidarea aminelor pe microanod de platină. Mecanismul oxidării electrochimice a aminelor constă în cedarea a doi electroni la oxidarea unei grupări amino ca stadiu intermediar formîndu-se probabil un radical liber.

Beilis, Il, Tihomirova, G. P., Bezuglii, V. D.; J. Obsc. Him, nr. 5, mai 1970, p. 973—975.

Sinteza și cercetarea capacității de plastiere a unor esteri ai alcoolului α-(1,1,1-triclormetil)-benzilic. Se descriu esteri ai alcoolului α — (1,1,1, — triclormetil)-benzilic cu acizi metilsuccinic, lauric, oenantic, caprilic caracterizați prin constante fizice (p.f., n_D^{20}, d_4^{20}; volatilitate, vîscozitate cinematică, temperatură critică de dizolvare, analiză elementară, MR_D). Se efectuează cercetări termomecanice și fizico-mecanice asupra peliculelor de policlorură de vinil, cu folosirea acestor esteri.

Proprietățile acestor pelicule obținute prin vălțuire la 135—140°C, au demonstrat posibilitatea utilizării esterilor menționați ca plastifianți ai policlorurii de vinil.

Se propune o explicație a fenomenelor de variație a tensiunii de rupere, a alungirii relative a PVC-ului plastifiat cu esteri alcoolului α-(1,1,1-triclormetil)benzilic.

Reznik, E. A., Voskresenski, V. A.; Izvest. Vîșș. Ucebnîi Zavedenii. Him. i Himiceskaia Tehnol., **13**, nr. 3, 1970, p. 412—415.

Reducerea acizilor grași sintetici la alcooli pe un catalizator de cupru — crom — bariu în suspensie. Se descriu rezultatele studiului reducerii acizilor grași superiori (C_{10}—C_{16}) la alcooli în prezență de catalizator (Cu—Cr—Ba) în suspensie.

Este dată schema instalației continue de presiune ridicată (reactor de capacitate de 2 l, diametru 45 mm și lungime de 1200 mm).

Pe baza datelor experimentale, se recomandă pentru procesul de reducere a acizilor la alcooli la concentrația de catalizator în materia primă de 7% (concentrație optimă) următoarele condiții considerate optime: temperatura 300—320°C, viteză volumară a materiei prime 0,6 h^{-1}, raport molar hidrogen: acid 100: 1, presiune 300 atm. În aceste condiții gradul de transformare a acidului este de 99%. Se dă de asemenea compoziția procentuală a hidrogenatului obținut pe catalizatori în suspensie, staționari, precum și caracteristicile alcoolilor distilați (d_4^{20}; temperatura de congelare, aciditate, cifră de hidroxil, cifra de iod, conținut în hidrocarburi etc.).

Ulianenko, V. I., Kariev, V. I. Him. Promîșl. nr. 5, mai 1970, p. 533—337.

Obținerea lecitinei din uleiuri vegetale. Lecitina este utilizată din ce în ce mai mult în cosmetică, în industria farmaceutică și în industria alimentară. Una dintre căile uzuale de obținerea lecitinei se bazează pe prelucrarea uleiurilor vegetale (soia, floarea soarelui, in, porumb etc.) a căror conținut în fosfatide variază între 0,20 și 0,60%.

Se prezintă probleme legate de separarea fosfatidelor (lecitinelor) prin hidratarea uleiului vegetal. Se dau indicații privind determinarea cantității de apă necesară hidratării.

Singer, M. Seifen, Öle, Fette und Wachse, **96**, nr. 15/2, 22 iul. 1970, p. 516—518.

Resistoflavin — un nou antibiotic din actinomycetin. Dintr-un micel provenit din sușa *streptomyces* IA 3733, care se înrudește sub aspectul proprietăților morfologice și fiziologice cu *streptomyces rezistomycificus* Lindenbein, s-au obținut două antibiotice cristaline. Unul dintre ele a fost identificat prin spectrele în u.v., i.r. și r.m.n. ca resistomycin. Cel de al doilea antibiotic, necunoscut pînă în prezent, a fost denumit resistoflavin, dovedind acțiunea puternică asupra bacteriilor gram pozitive, microbacterilor și protozoarelor. El se prezintă sub formă de cristale galben-verzui care la lumină se colorează în brun-verzui, cu punct de topire 238—240°C.

Eckardt, K. ș.a. Z. Chem. **10**, nr. 6, iunie 1970, p. 221.

CHIMIE ANALITICĂ

Progresele cromatografiei de strat subțire la analiza ionilor anorganici. Se face o sinteză a lucrărilor apărute în perioada 1960—1967 și parțial în 1968 privind utilizarea cromatografiei de strat subțire la analiza ionilor anorganici.

O atenție deosebită se acordă descrierii metodelor specifice care permit mărirea eficacității metodei.

În cadrul aplicațiilor calitative ale cromatografiei pe strat subțire la substanțele anorganice se tratează: separarea cationilor metalelor alcaline și alcalino — pămîntoase, a elementelor de tranziție, a unor elemente de netranziție (Bi, Sb, Cd, As, Sn, Se, Te, Tl), a lantanidelor, actinidelor, a metalelor cu valențe multiple (As, Hg, Sb, Cr, Se, Te, Eu), precum și analiza sistematică a cationilor, a anionilor(Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, I^-, IO_3^-, F^-, Br^- etc.); analiza compușilor complecși; cromatografia pe strat subțire și metodele radiochimice; electroforeza ionilor anorganici.

În cadrul analizei cantitative se discută determinarea compușilor după eluare cu adsorbent, determinarea directă pe placă (determinarea după mărimea suprafeței petei care se formează, metodă densitometrică, metodă radiochimică). În continuare se descrie utilizarea cromatografiei pe strat subțire la analiza produșilor naturali (prafului cosmic, mineralelor, a apei) și a celor tehnici și se estimează perspectivele metodei.

Articolul are 228 referințe bibliografice.

Volințev, M. P., Ermakov, A. N.; Usp. Him. **39**, nr. 5, mai 1970, p. 934—959.

Analiza fazică a compușilor mercurului prezenți în produsele piro- și hidrometalurgice. S-au găsit o serie de solvenți selectivi pentru mercur și următorii compuși ai mercurului: oxid, sulfură, clorură mercurică. S-au folosit drept solvenți: apa, acidul azotic 5%, tiosulfat de sodiu 3%, acid clorhidric (2:1), acid azotic (2:1), amestec de soluție 10% hidroxid de sodiu + 10% sulfură de sodiu. Metoda se bazează pe tratarea probei analizate cu apă, pentru solubilizarea clorurii mercurice, urmată de tratarea cu o soluție de 5% acid azotic pentru solubilizarea oxidului de mercur și cu o soluție de acid azotic 2:1 pentru a dizolva mercurul metalic. Sulfura de mercur se trece în soluție cu ajutorul amestecului de tiosulfat de sodiu și sulfură de sodiu. Precizia separării diferiților compuși ai mercurului este de ±20%.

Bogatîreva, L. P. și Afanasieva, G. V., Zavodsk. Lab., **36**, nr. 6, 1970, p. 663–665.

Determinarea antimoniului și a bismutului în cuprul de înaltă puritate prin polarografie pelicular cu îmbogățire. S-a pus la punct o metodă microanalitică pentru determinarea antimoniului și a bismutului, în soluții de acid clorhidric cu adaos de acid citric. Concentrația unuia dintre metalele determinate poate depăși de 20 de ori concentrația celuilalt metal. S-au determinat caracteristicile de adsorbție ale unor hidroxizi metalici greu solubili, utilizați pentru separarea impurităților prezente în cupru. Colectorul cel mai indicat pentru separarea bismutului este hidroxidul de lantan, iar pentru antimoniu — hidroxidul feric. Noua metodă permite determinarea antimoniului și a bismutului din cuprul de înaltă puritate în cantități începînd cu cele de ordinul $5 \cdot 10^{-6}$%; eroarea relativă a metodei este ±(17–20)%.

Neiman, E. I., Dolgopolova, G. M., Truhaceva, L. N. și Dimitriev, K. G., Zavodsk. Lab. **36**, nr. 6, 1970, p. 649–652.

APE REZIDUALE

Purificarea apelor reziduale cu ozon. Dintre compușii organici prezenți în apele reziduale, o toxicitate deosebit de ridicată o prezintă nitroderivații, făcînd parte în același timp, din categoria compușilor care se neutralizează deosebit de greu. S-a stabilit experimental, pe baza unei serii de cercetări efectuate la scara de laborator și pilot, că neutralizarea acestor compuși (în special, a dinitronaftalinei) se poate realiza cu succes prin tratarea apelor reziduale cu un amestec de ozon-aer, în aparate adecvate, prevăzute cu serpentine. Procesul de purificare al reziduurilor industriale studiate are loc conform unei ecuații de ordinul unu, iar regimul optim de curgere al reziduurilor în amestec cu gazele de purificare are loc cu formare de emulsii.

Gavrilov, M. S., Rozkin, M. I., Starojenko, L. V., Slezk Z. G. F., Storojenko, V. I. și Ciumacenko, A. A., Izv. Vîșșih Ucebn Zavedenii Him. i. Him. Tehnol. **13**, nr. 5, 1970, p. 726–728.

DIVERSE

Studiu comparativ al proprietăților explozive al hexolitelor și octolitelor. Autorul prezintă rezultatele lucrărilor întreprinse pentru a determina proprietățile explozive ale hexolitelor (RDX-TNT) și octolitelor (HMX-TNT) turnate. S-a determinat concentrația explozivilor raportată la masa volumară și viteza de detonație, coeficientul densității celor doi explozivi, viteza de detonație ideală și lungimea relativă a zonei de reacție.

Respectîndu-se anumite condiții de preparare s-a putut determina viteza de detonație și masa volumară cu o precizie de ± 1 mg/cm³.

Rezultatele demonstrează că vitezele de detonație superioare se datoresc masei volumare mai mari a acestor explozivi.

Kegler, W. Chim. Ind. Paris-Genie Chimique, **103**, nr. 12, iul. 1970, p. 1549–1555.

Controlul calității produsului. Mecanizarea transmiterii datelor și prelucrarea statistică a lor prin intermediul computerului. Se prezintă procedura folosită de anumite firme industriale de a transmite în mod rapid, prin radio, datele analitice obținute de diferite laboratoare, pe linia controlului calității, unui computer central amplasat la sediul firmei.

Datele verificate și selecționate sînt acelea care prezintă abateri față de valorile normale, ele fiind retransmise persoanelor care răspund de această activitate pentru adoptarea măsurilor care se impun. Toate valorile sînt înregistrate pe memoria calculatorului, ele putînd fi folosite și interpretate ori de cîte ori este nevoie.

Pepe, G. Chim. Ind. (Paris) **52**, nr. 6, iul. 1970, p. 569–575.

RECENZII

SZEPESY L.: **Cromatografia în faza gazoasă** Akademiai Kiado, Budapesta 1970, format 155 × 215 mm.

Cartea profesorului Szepesy constituie o introducere în teoria şi practica cromatografiei de gaze şi ea se adresează, mai ales, acelora care doresc să se familiarizeze cu acest domeniu. Împărţirea şi volumul capitolelor ţine seama tocmai de acest scop.

Partea teoretică a lucrării este formată din două capitole distincte. Un prim capitol se ocupă de bazele teoretice ale proceselor fizice ce intervin în separarea cromatografică: hidrodinamica coloanei, fenomene de difuzie şi echilibrul între faze. Tratarea este succintă şi clară, fenomenele fiind analizate mai ales calitativ. În ultimul paragraf al acestui capitol sînt definite mărimile de reţinere. Acest mod de a introduce mărimile de reţinere nu ni se pare indicat. Considerăm că era mai natural ca mărimile de reţinere să fie introduse ca rezultat al teoriei cromatografiei ideale-liniare, teorie ce lipseşte din lucrare şi, care, după opinia noastră, este necesară pentru înţelegerea corectă a teoriilor cromatografiei neideale. Teoriile cromatografiei neideale — teoria talerelor şi teoria vitezei — sînt expuse în capitolul următor. Expunerea urmăreşte mai ales interpretarea rezultatelor teoriilor menţionate şi modul cum pot fi ele utilizate pentru determinarea condiţiilor în care o anumită separare poate fi realizată. Menţionăm că o parte din teorie este cuprinsă şi în capitolul consacrat alegerii coloanelor şi fazelor staţionare. Se analizează criteriile de alegere ale fazei staţionare şi suportului şi modul în care trebuie preparată umplutura astfel încît coloana să aibă o eficacitate cît mai mare.

O a doua parte a lucrării este consacrată descrierii aparaturii. Cromatografele de gaze analitice sînt descrise într-unul din capitole, iar cele preparative şi de proces în capitolele consacrate acestor subiecte. În plus, în ultimul capitol al lucrării, sînt descrise, pe scurt, alte aparate, folosind principiile cromatografiei de gaze. Astfel, în acest capitol figurează aparatele pentru trasarea curbelor de fierbere pentru fracţiuni petroliere, aparatele pentru analiza elementară a compuşilor conţinînd C, H şi N şi sorbtometrele bazate pe principiul desorbţiei termice. Partea de aparatură este, în general, binefăcută. În unele cazuri însă, ca, de pildă, în cazul descrierii detectorilor cu ionizare, considerăm că s-a insistat prea mult asupra detaliilor constructive în dauna principiilor de operare.

În ceea ce priveşte partea privitoare la alegerea condiţiilor de lucru şi efectuarea analizelor cromatografice, cartea conţine un capitol dedicat alegerii coloanelor şi fazelor staţionare, unul privitor la identificarea componenţilor şi evaluarea cromatogramelor şi un ultim capitol consacrat tehnicilor speciale utilizate pentru analiza şi identificarea componenţilor, programare de debit şi temperatură (piroliza cu cromatografie de gaze, cromatografia de gaze cu reacţie chimică). Capitolele sînt, în general, bine redactate. Credem că ar fi fost utilă o discuţie mai detaliată asupra forţelor de interacţie solut — solvent şi a modului în care acestea influenţează alegerea fazelor staţionare.

În sfîrşit, cartea conţine un capitol extrem de scurt asupra aplicaţiilor analitice ale cromatografiei de gaze. Cu toate că, datorită numărului mare de lucrări, selecţia este o operaţie dificilă, considerăm, totuşi, că o descriere mai amănunţită a condiţiilor lor utilizate la separarea gazelor permanente şi principalelor clase de compuşi organici ar fi fost de o certă utilitate. Credem, de asemenea, că o descriere sumară a aplicaţiilor neanalitice ale cromatografiei de gaze ar fi dat cititorului o perspectivă mai generală asupra posibilităţilor metodei.

SZABÓ Z. G. **Anorganische Chemie. Eine grundlegende Betrachtung** (Chimie anorganică. O consideraţie fundamentală), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969, 159 p. (incluzînd 16 fig. şi 20 tab.) format 205 × 135 mm.

Dezvoltarea vertiginoasă înscrisă de chimie în ultimele decenii necesită pentru cei care o studiază, o bază serioasă de cunoştinţe. Ca atare, şi pentru studenţii care urmează cursurile de chimie, se presupune exigenţa unei fundamentări în domeniu. În elaborarea lucrării sale, Z. G. Szabó a pornit de la premiza că scopul unor prelegeri moderne de chimie anorganică trebuie să fie selecţionarea şi combinarea unor date fundamentale, pe baza cărora, prin deducţie, studentul să poată deriva o serie de cunoştinţe de specialitate. Ca atare, studentului trebuie să i se întipărească în primul rînd poziţia elementelor în sistemul periodic, pentru ca să aibă posibilitatea să deducă apoi repartiţia electronilor în atomi, dimensiunile aproximative ale atomilor, valorile electronegativităţilor etc. În modul acesta, el obţine cadrul în care poate încadra în mod logic, noţiunile de chimie anorganică.

De aceea, din vastul material al chimiei anorganice, ale cărei baze teoretice sînt parţial de natură fizico-chimică, autorul a ales capitolele considerate de el ca fiind cele mai importante. Astfel, capitolul I — legităţile generale ale chimiei anorganice — se ocupă cu: sistemul periodic, structura învelişului electronic, dimensiunile atomilor şi ionilor, formarea ionilor, tipurile de legături, electronegativitate etc.

Capitolul II — proprietăţile caracteristice ale diferitelor grupe de elemente — după ce tratează polimorfismul, proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor, aspectul energetic al reacţiilor, tratează pe scurt hidrogenul, gazele rare, nemetalele, semimetalele şi metalele, inclusiv pămînturile rare (Se observă că ordinea acestor descrieri nu se face după modul cum se completează cu electroni învelişul electronic, ci după caracterul nemetalic, respectiv metalic, al elementelor).

Capitolul III — proprietăţile compuşilor — se referă la structura compuşilor, proprietăţile lor fizice, stabilitatea etc. cuprinzînd totodată prezentarea rezumativă a proprietăţilor claselor importante de compuşi anorganici: hidruri, halogenuri, oxizi, hidroxizi, sulfuri, săruri ale oxoacizilor, peroxicompuşi, complecşi.

Capitolele următoare se referă la procese redox în chimia anorganică, însemnătatea biologică a elementelor şi compuşilor, răspîndirea geochimiei a elementelor, metode generale pentru obţinerea elementelor şi compuşilor anorganici, deci, aplicarea în practică a acestora.

Modul de tratare a acestor lucrări, de structură aşa de deosebită reflectă, de asemenea, şi concepţii mai deosebite ale autorului. Se remarcă stilul concis, evitarea folosirii ecuaţiilor chimice, sublinierea unor concluzii prin tabele, de cele mai multe ori originale etc.

Deşi destinată studenţilor, cartea poate fi folosită şi de cei care doresc să-şi reîmprospăteze o serie de noţiuni.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Tantal, Teil B, Lieferung I (Manualul de chimie anorganică Gmelin. Tantal, Partea B. Lecţia 1), ediţia a 8-a, editat de GMELIN — Institut für anorganische Chemie in der Max-Plank-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstrasse 1970, 275 p. format 250 × 175 mm.

Recent a apărut în ediţia a 8-a un alt volum din vasta enciclopedie a lui Gmelin, şi anume un volum destinat tantalului, elementul care, în sistemul lui Gmelin al elementelor şi compuşilor, are numărul 50. În conformitate cu modul de prezentare general al volumelor enciclopediei — şi anume că materialul conţine toate informaţiile asupra elementului ca atare, precum şi asupra tuturor compuşilor cu acele elemente care în sistemul lui Gmelin se găsesc înaintea elementului respectiv — volumul prezentat se ocupă cu sistemele şi compuşii pe care tantalul le formează cu: gazele rare, hidrogen, oxigen, azot, halogeni, sulf, seleniu, telur, poloniu, bor, carbon, siliciu, fosfor, arsen, antimoniu şi bismut (urmînd ca sistemele şi compuşii cu alte elemente să fie cuprinse în alte părţi ale volumului).

Această nouă ediţie a volumului cuprinde un material complet revăzut şi adus la zi pe baza documentaţiei pînă la finele anului 1968 şi uneori chiar pînă în 1969. Tabla de materie şi adnotările, date în paralel şi în limba engleză, contribuie la înţelegerea textului de către persoane mai puţin familiarizate cu limba germană.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.

2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.

3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.

4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară şi univocă şi să se conformeze cît mai exact cu putinţă regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$]; totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin bine cunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citită în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

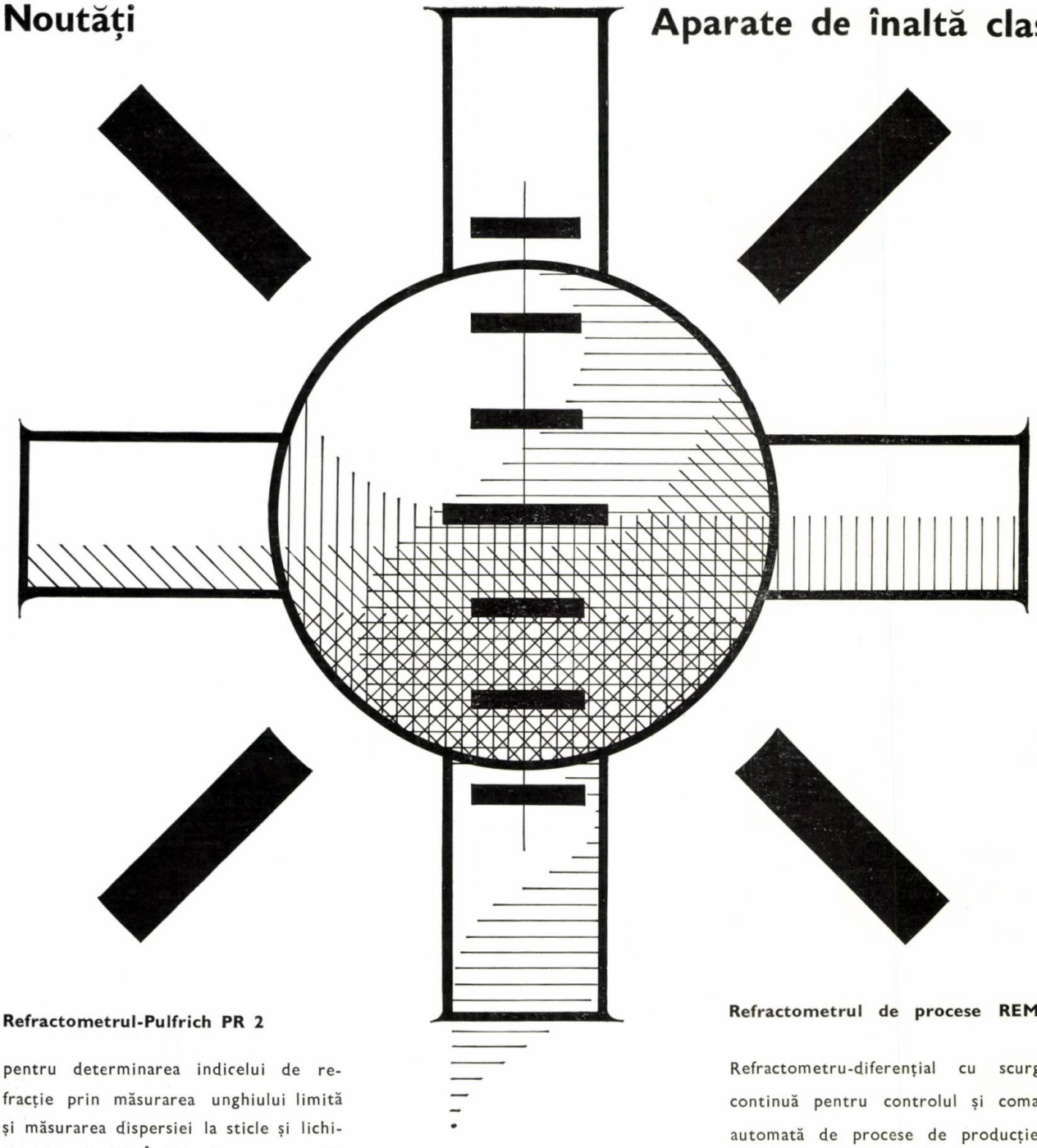
7. *Numele, adresa* şi *numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — REVISTA DE CHIMIE, Bd. N. Bălcescu, 16, Sector I, Bucureşti.**

Noutăți

Aparate de înaltă clasă



Refractometrul-Pulfrich PR 2

pentru determinarea indicelui de refracție prin măsurarea unghiului limită și măsurarea dispersiei la sticle și lichide de orice fel. Înaltă precizie de măsurare, citire simplă, prelucrare simplă a datelor de măsură. În privința confortului de deservire este superior tuturor aparatelor de pe piața mondială.

Spectrofotometrul SPECORD UV-VIS

Aparat înregistrator cu două fascicole, complet automatizat, pentru domeniul spectral ultraviolet și vizibil. Putere de rezoluție mare, înaltă precizie fotometrică, cheltuială de timp minimă.

Refractometrul de procese REMAT

Refractometru-diferențial cu scurgere continuă pentru controlul și comanda automată de procese de producție în industria chimică, farmaceutică și alimentară. Funcționare simplă. Cheltuieli de întreținere reduse.

CARL ZEISS JENA

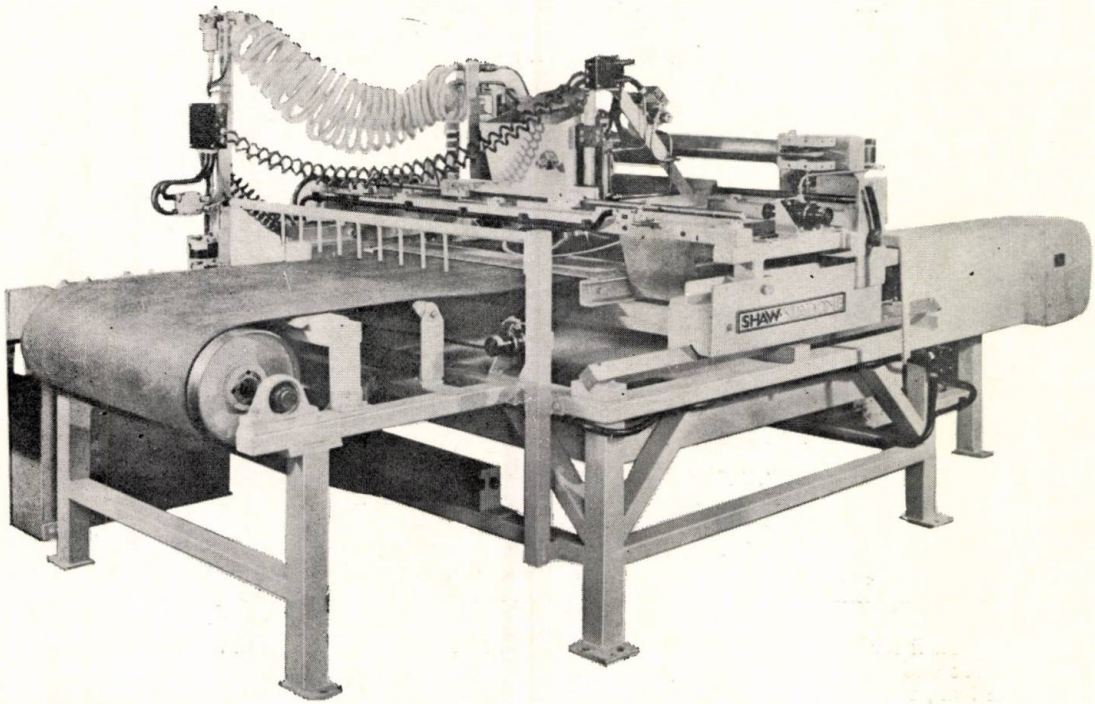
VEB Carl Zeiss JENA

Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

ECHIPAMENTUL SHAW-SPADONE

reprezintă ultima expresie a tehnicii în domeniul producţiei de anvelope



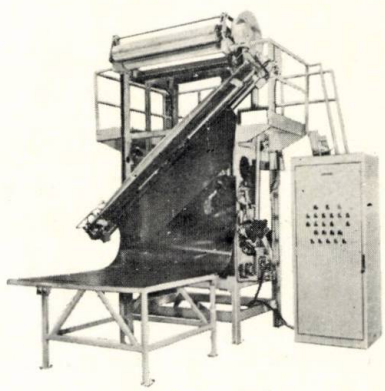
ASTFEL...

MAŞINA DE TĂIAT BENZI DE RULARE

Maşina de tăiat benzi de rulare Shaw-Spadone este concepută pentru viteze mari, de pînă la 22,5 m pe minut şi pentru tăieri de mare precizie pînă la 25 tăieri pe minut. Se recomandă pentru tăierea benzilor de rulare cu o lăţime de pînă la 36" (914 mm) şi o grosime de pînă la 2" (51 mm).

MAŞINA DE TĂIAT ÎN DIAGONALĂ

Maşinile verticale de tăiat în diagonală sînt echipate cu dispozitive automate pentru evacuarea şi ajustarea materialelor realizînd tăierea materialelor la viteze mari, pe o lăţime de pînă la 60" (1524 mm) şi o lungime de pînă la 90" (2286 mm). Printre materialele tipice se numără cord de anvelope, textile de mare rezistenţă, ţesături din sîrmă, materiale Vee pentru curele.



Alte echipamente Shaw-Spadone: Maşini de îmbinare la capete a benzilor de rulare, maşini de tăiat şi stivuit şi o gamă completă de maşini de tăiat baloţi, de la bancuri mici, pînă la maşini mari automate.

Maşini individuale şi uzine complete, precum şi proiecte pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice.
Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi producţiei de maşini pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice ne permite să realizăm proiecte complete pentru uzine, inclusiv instalarea şi pornirea acestora.
Firma Francis Shaw dispune de service-uri în întreaga lume.

FRANCIS SHAW

Firmă producătoare de echipamente pentru industria cauciucului şi materialelor plastice
Francis Shaw & Co Ltd.
Centrala birourilor de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester. Tel. 061—223 1313.
Telex: 66—357
Birouri la Londra, Birmingham, Canada, România
Agenţii şi construcţii autorizate în toată lumea.

PUBLICOM

Noi exportăm:

CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ȘI PURE
ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ȘI INSECTICIDE
COLORANȚI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ȘI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ștefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

PUBLICOM

CAMERA CU RAZE X

KRM—I

cu unghi mic

— permite să se studieze dispersia difuză și discretă a razlor X, în timpul „transluciditățiі", în gama de unghiuri de la —2 la +9°
— furnizează un interval de temperaturi între —125 și +500° C;
— pune în întregime sub vid spațiul util al goniometrului.
Precizia măsurătorilor în interval de unghiuri ±20′, reprezintă ±3″.

VSESOJUZNAJA EXPORTNO-IMPORTNAJA KONTORA

Techsnabexport

USSR · MOSCOW

ADRESAȚI CERERILE Dv. PE ADRESA:

V/K TECHSNABEXPORT

MOSCOVA G—200 U.R.S.S.

Telefon: 244—32—85 Telex: 239

UNIUNEA ECONOMICĂ DE STAT NEFTOCHIM

NEFTOCHIM

EXTRACȚIE:

țiței și gaz metan

Producție:

- benzină pentru autovehicule
- combustibil pentru motoare cu reacție, motoare Diesel și cazane
- uleiuri pentru axuri, mașini, turbine, instalații frigorifice
- uleiuri industriale și lubrifianți
- unsori consistente
- gaz lichefiat și diferite produse petrochimice de înaltă calitate

IMPORT:

țiței, combustibil lichid de toate tipiurile, uleiuri minerale, parafină, cerezină, asfalt ș.a.

EXPORT:

Combustibil Diesel, păcură, benzine lubrifiante și produse petrochimice, diamină de etilen, triamină dietilenică, glicol monoetilenic, dietilenglicol, oxid de etilenă, ortoxilen, paraxilen, stiren, polistiren, cauciuc sintetic, acrilonitril, benzen, detergenți ș.a.

ALIMENTARE CU COMBUSTIBIL:

În porturile de la Marea Neagră, Varna și Burgas, păcură, motorină și lubrifianți

ADMINISTREAZĂ:

O rețea deasă de stații de alimentare în Bulgaria cu servicii auto și vînzarea de mici piese de schimb

SOFIA — Bulgaria

11. Str. August nr. 6 Telefon: 88—09—21/24 Adresa telegrafică: PETROCHIM—SOFIA Telex: 22461, 22462

LAMPART

UZINELE INDUSTRIA EMAILULUI

BUDAPESTA, 10, POST BOX 41

PRODUC ŞI EXPORTĂ URMĂTOARELE APARATE CHIMICE EMAILATE REZISTENTE LA ACIZI:

CUVE DE AMESTECARE

30—12 000 l (volum nominal)

CAPSULE

30—5 000 l

CAPSULE CU MALAXOR

250—2 000 l (volum nominal)

CAPSULE BASCULANTE

RECIPIENŢI DE CAPTARE:

fără cămaşe 30—3 000 l
recipienţi verticali 1 600—8 000 l
recipienţi orizontali 3 000—20 000 l

FILTRE SUB PRESIUNE:

cu şi fără cămaşe 100—300 l

REZERVOARE:

pentru păstrarea de alimente, sucuri şi diferite produse concentrate
3 000—20 000 l volum

SCHIMBĂTORI DE CĂLDURĂ TUBULARI

0,35—1 m^2 suprafaţă de schimb

SCHIMBĂTORI DE CĂLDURĂ MULTITUBULARI

2,3—4,5 m^2 suprafaţă de schimb

SCHIMBĂTORI DE CĂLDURĂ CU DISCURI

3—20 m^2 suprafaţă de schimb

INSTALAŢII DE DISTILARE

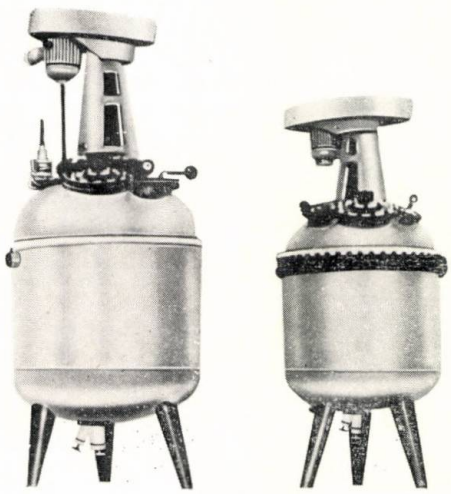
a) 30—50 l volum cu condensator monotubular şi recipient de captare

b) 150—1 250 l volum, cu condensator multitubular, deflegmator şi recipient de captare

c) 500—6 300 l cu condensator multitubular, respectiv cu discuri, conductă de recirculaţie şi recipient de captare

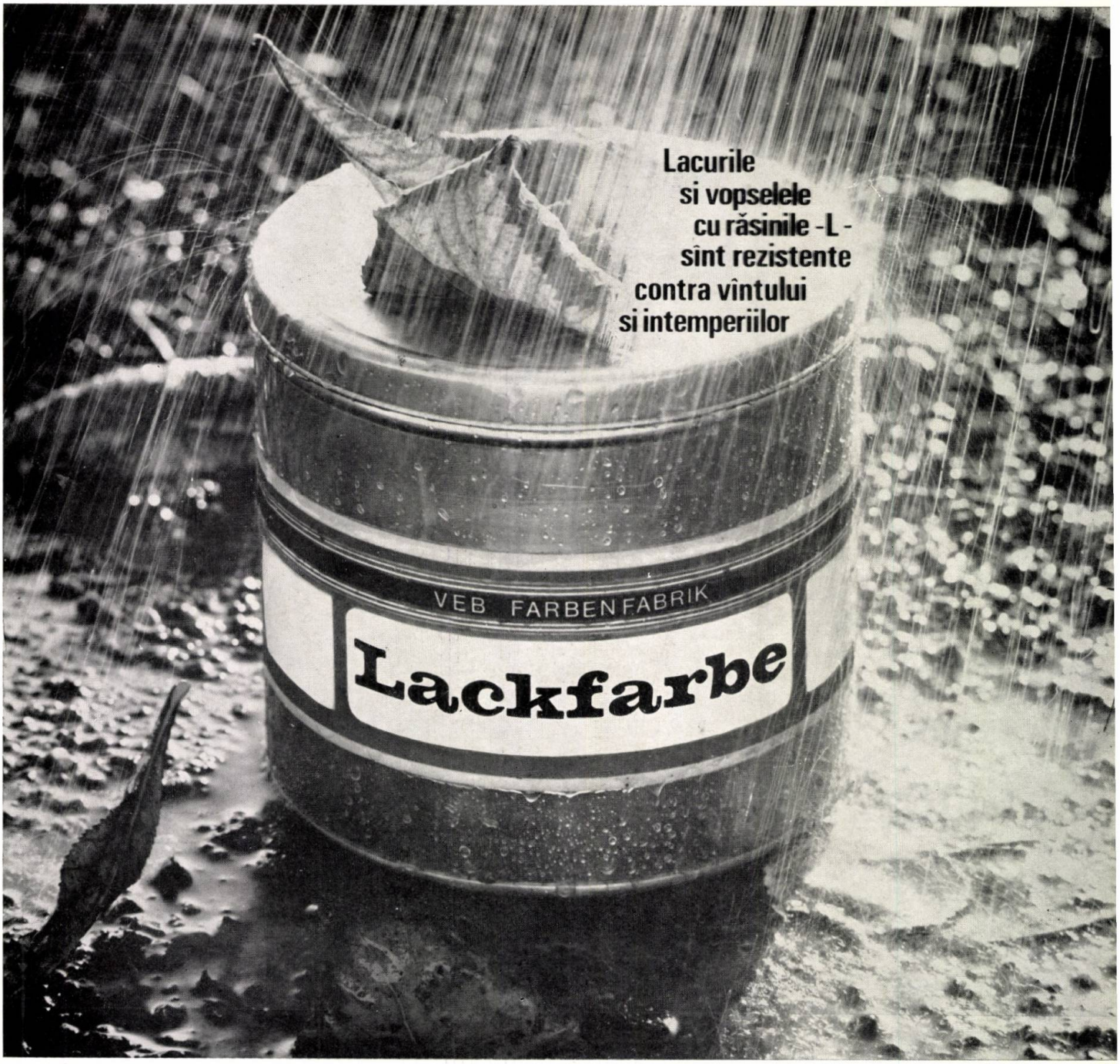
AUTOCLAVE DE ÎNALTĂ PRESIUNE DIN OŢEL REZISTENT LA ACIZI PENTRU LABORATOARE

1—4 l volum în următoarele variante tehnice:
a) autoclave orizontale cu malaxor magnetic
b) autoclave vibratoare de înaltă presiune
c) autoclave de rotaţie de înaltă presiune



ADRESA TELEGRAFICĂ **LAMPART** — BUDAPESTA

TELEFON 149—530 TELEX: 487



Lacurile şi vopselele pot înfrumuseţa. Ele constituie totodată un mijloc de protecţie sigur şi de lungă durată. Rezistă la solicitări mari în condiţii climatice sau chimice deosebite. Răşinile(L_3)conferă vopselurilor şi lacurilor o rezistivitate remarcabilă

Reprezentant: Chimimport, Bucureşti, Bd. Republicii 10 Telex: 184, 185 Telefon: 16.06.36

Expozant la tîrgurile din martie şi septembrie de la Leipzig, standul tehnic, VEB Leuna — Werke "Walter Ulbricht' 422 Leuna 3
Republica Democrată Germană

Răşina L_3 este o răşină cetonică (răşină metilciclohexanformaldehidică). Se întrebuinţează la fabricarea de lacuri incolore pe bază de ulei, răşini aldehidice, răşini epoxidesterice, la prepararea de nitrolacuri, de lacuri pe bază de clorcauciuc şi PVC ca şi pentru diferite vopseluri. Se caracterizează printr-o rezistenţă mare la lumină şi la intemperii.

Alte avantaje:

Strălucire deosebită, capacitate de umplere şi de şlefuire, aderenţă şi elasticitate îndelungată, luciu şi duritate mărită a lacurilor.

Pentru alte domenii de aplicare livrăm răşini L cu caracteristici corespunzătoare

LEUNA

KUPONUL se decupează şi expediază.
Vă informăm amănunţit asupra răşinilor L

Firma .....
Secţia .....
Numele .....
Localitatea .....
Strada .....

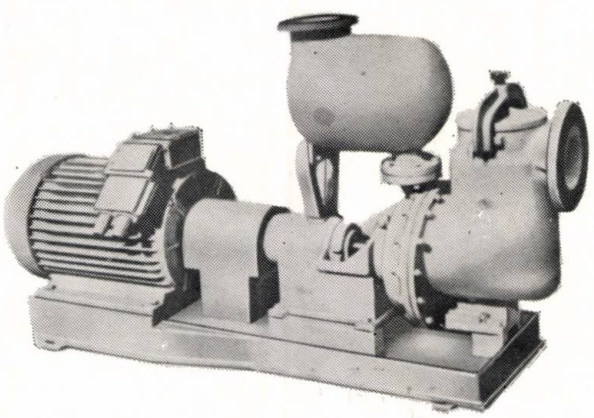
Către VEB Leuna — Werke "Walter Ulbricht" 422 Leuna 3
Republica Democrată Germană.

Siguranța de pompare datorită simplicității produselor britanice La BOUR

Caracteristica tuturor pompelor British La BOUR este concepția simplă, care le face să fie sigure. Toate pompele sînt prevăzute cu etanșatoare mecanice interschimbabile sau cu inele de presgarnitură. Avem la dispoziție 17 materiale pentru construirea pompelor La BOUR, astfel încît este asigurată manipularea sigură a lichidelor celor mai dificile, Firma British La BOUR produce o gamă largă de pompe pentru industria chimică, inclusiv pompe SZ, DZT, UHL și UPL.

Cereți informații complete privitoare la sortimentul de pompe British La BOUR.

Balanța hidraulică, realizată prin recirculare, a fost principiul folosit de British La BOUR la pompa cu auto-umplere din 1922. Acest principiu, care nu a fost niciodată părăsit, constituie o caracteristică a sortimentului de pompe de tip UHL, produse de La BOUR pentru utilizări în domeniul chimic. Seria UHL acoperă regimuri de pînă la 280 m^3/oră și ridică pînă la 80 metri.



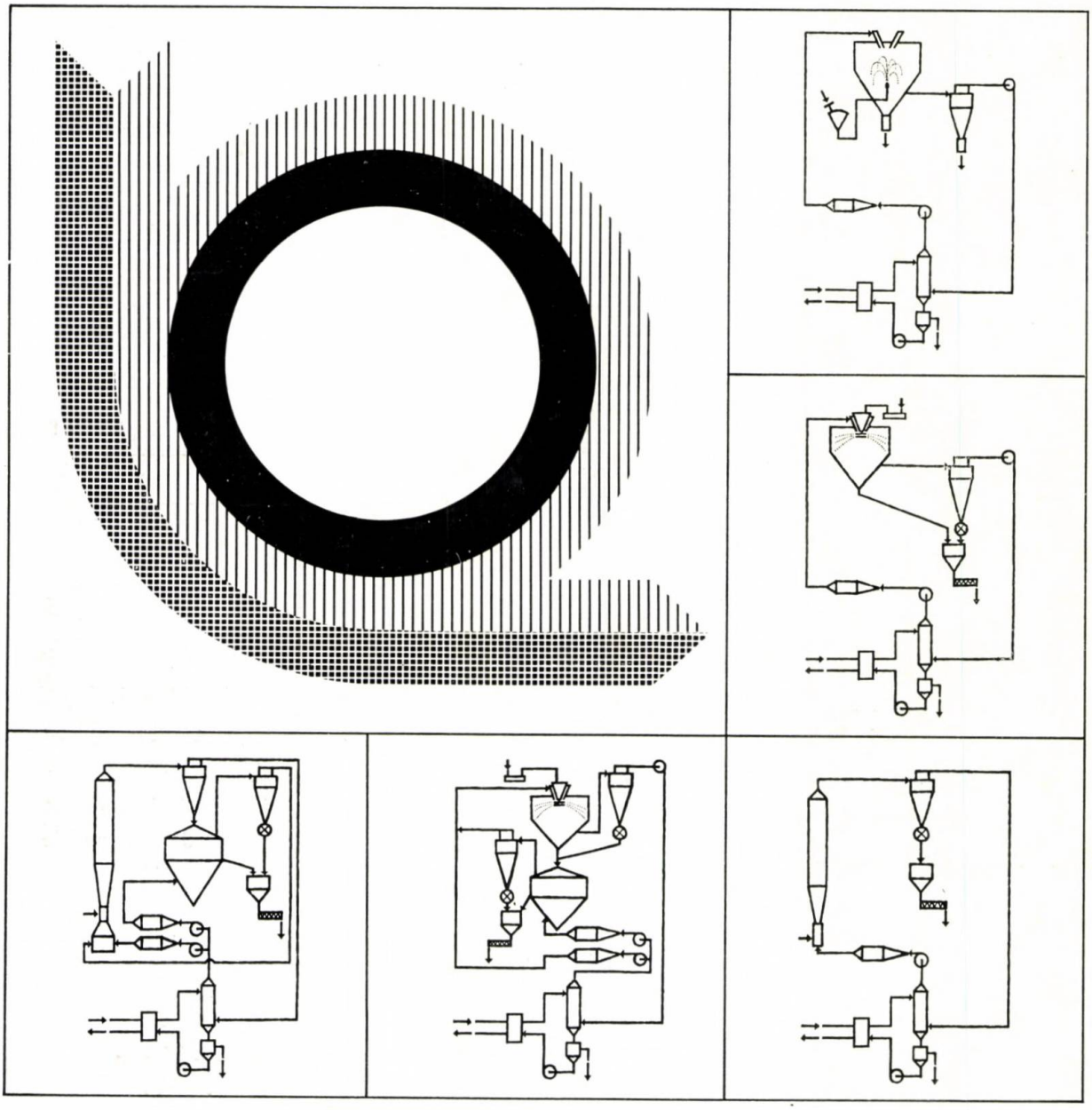
BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

Denington Industrial Estate, Wellingborough. Northants, England.
Telefon: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Telegrame; La BOUR PUMP WBORO

PUBLICOM

Advertisement code No. K-CC-1

Evaporarea și Recuperarea Solvenților



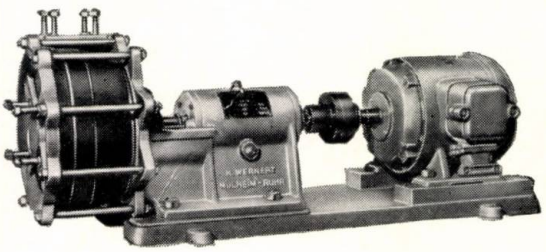
în Instalațiile de Uscare prin Pulverizare, Pneumatice și de Evaporare sub Vid

NIRO ATOMIZER

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Telef.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro . Telex: 5603

PUBLICOM

Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

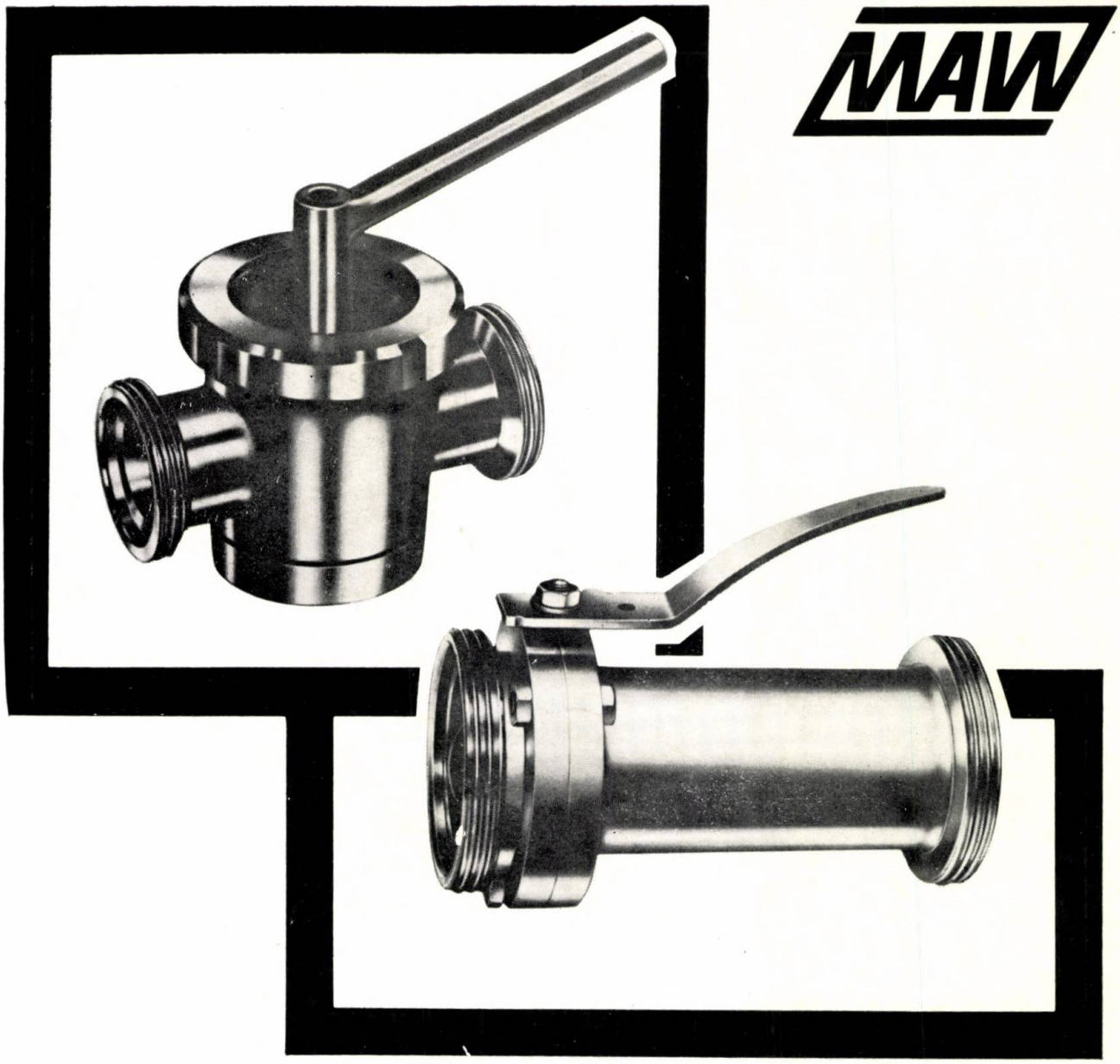
H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259



MAW

ARMĂTURI DIN R.D.G. Apreciate pe plan mondial

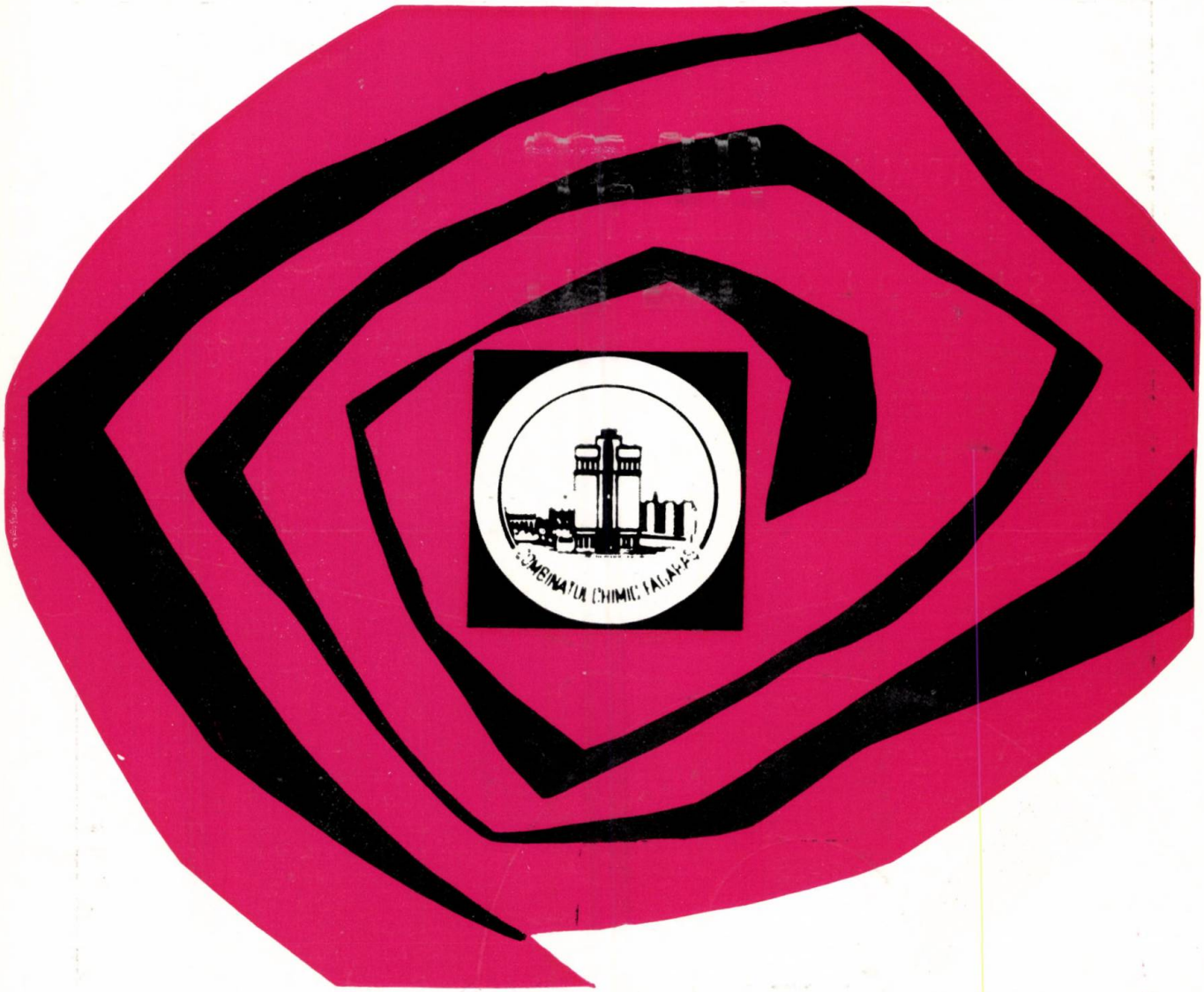
Sînt folosite cu succes în industria alimentară și de delicatese evidențiindu-se printr-o mare siguranță de funcționare. Aceste armături de înaltă tehnicitate garantează: precizie — eficacitate — securitate.

Informații suplimentare asupra sortimentului nostru de mare capacitate se pot obține prin Reprezentanța Comercială a R.D.G. în R.S.R. Calea Dorobanți 14, București

TechnoCommerz GmbH

VEB MAGDEBURGER ARMATURENWERKE „KARL MARX"
— Armaturenkombinat — DDR 3011 Magdeburg Exportator: Technocomerz GmbH 108 Berlin, Taubenstr. 7—9
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959
Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentrația 68—73%
Se poate folosi la fabricarea îngrășămintelor fosfatice.

SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări
N.I. 3667/1966
Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obținerea sulfurii de sodiu.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963
Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE FAGĂRAŞ

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE
ȘI COLORANȚI

FABRICA DE ANTIBIOTICE - IAȘI

PRODUCE

AMPICILINA sodică

6 — *(D) — α-aminofenil acetamido penicilat de sodiu*

Acțiune terapeutică: Ampicilina este o penicilină semisintetică, cu spectru larg, rezistentă la acțiunea acizilor, dar inactivă de către penicilinază. Spectrul său de acțiune cuprinde germeni Gram negativi (Esch coli, Proteus vulgaris și mirabilis, salmonella, Shigella, H. influenzae Neisseria catarrhalis) și Gram pozitivi (Staphilococus aureus, Streptococcus haemoliticus, viriolans și faecalis, Diplococcus pneumoniae.

Față de germenii Gram negativi activitatea sa este în unele cazuri superioară celei a tetraciclinei și cloramfenicolului și de 10 ori mai puternică decît a penicilinei G.

Indicații: tratamentul infecțiilor respiratorii, urinare și digestive cu germeni sensibili la penicilină.

Flacoane a 250 și 500 mg ampicilină anhidră.

METICILINA

2,6-dimetoxipenicilina sodică monohidrat — flacoane

Flacoane conținînd: 1 g dimetoxibenzamido penicilinat de sodiu monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză activă față de stafilococii producători de penicilinază, rezistenți la alte peniciline. Fiind distrus de sucul gastric Methicilina se administrează exclusiv parenteral.

Indicații: infecții cu stafilococi rezistenți la penicilinele uzuale, infecții complexe (plăgi și arsuri suprainfectate) septicemii.

OXACILINA

5-metil — 3-fenil — 4-izoxazolil penicilină sodică monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză cu administrare orală, rezistentă la acțiunea sucului gastric și parenterală — intramuscular cu spectru de acțiune asemănător penicilinei G fiind activă și în infecțiile cu stafilococi penicilinorezistenți.

Indicații: infecții stafilococice, rezistente la penicilină G, abcese pulmonare, osteomielite, endocardite, furuncule, plăgi infectate, strepto și pneumococii.

Flacoane a 250 și 500 mg oxacilină sodică monohidrat.

SOLVOCILIN®

Rolitetracyclinum (D C I)

Flacoane conținînd 300 mg PMT echivalentul a 0,275 g tetraciclină clorhidrică (pentru administrare intravenoasă) și 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară).

Acțiune terapeutică: derivat al tetraciclinei cu spectru de acțiune asemănător cu al acesteia.

Indicații: infecții cu germeni sensibili la tetracicline, infecții pulmonare (bronhopneumonii, pneumonii, bronșiectazii infectate, pneumonii mixte, ornitoză), infecții ale căilor biliare (colecistită, colangită acută), infecții urinare (pielonefrite, cistite) infecții ginecologice (avorturi febrile, endometrite, postabortum), septicemii cu germeni sensibili, meningite, endocardite, bruceloză, rickettsioze, mono nucleoză infecțioasă, imipietigo, furunculoză, erizipel, gonoree, lues.

Floacoane conținînd 300 mg PTM (pentru administrare intravenoasă) și flacoane conținînd 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară, se va fabrica din anul 1971).

E 1446
04 R

REFERATIVA

11

NOIEMBRIE
1970
VOL. 21, p. 665—728
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

MUNICIPIUL RÎMNICU VÎLCEA

Județul Vîlcea

Obține pe baza unor tehnologii moderne de un înalt nivel tehni
următoarele produse:

1. PRODUSE DE OXO-SINTEZĂ CU CALITĂȚI SUPERIOARE

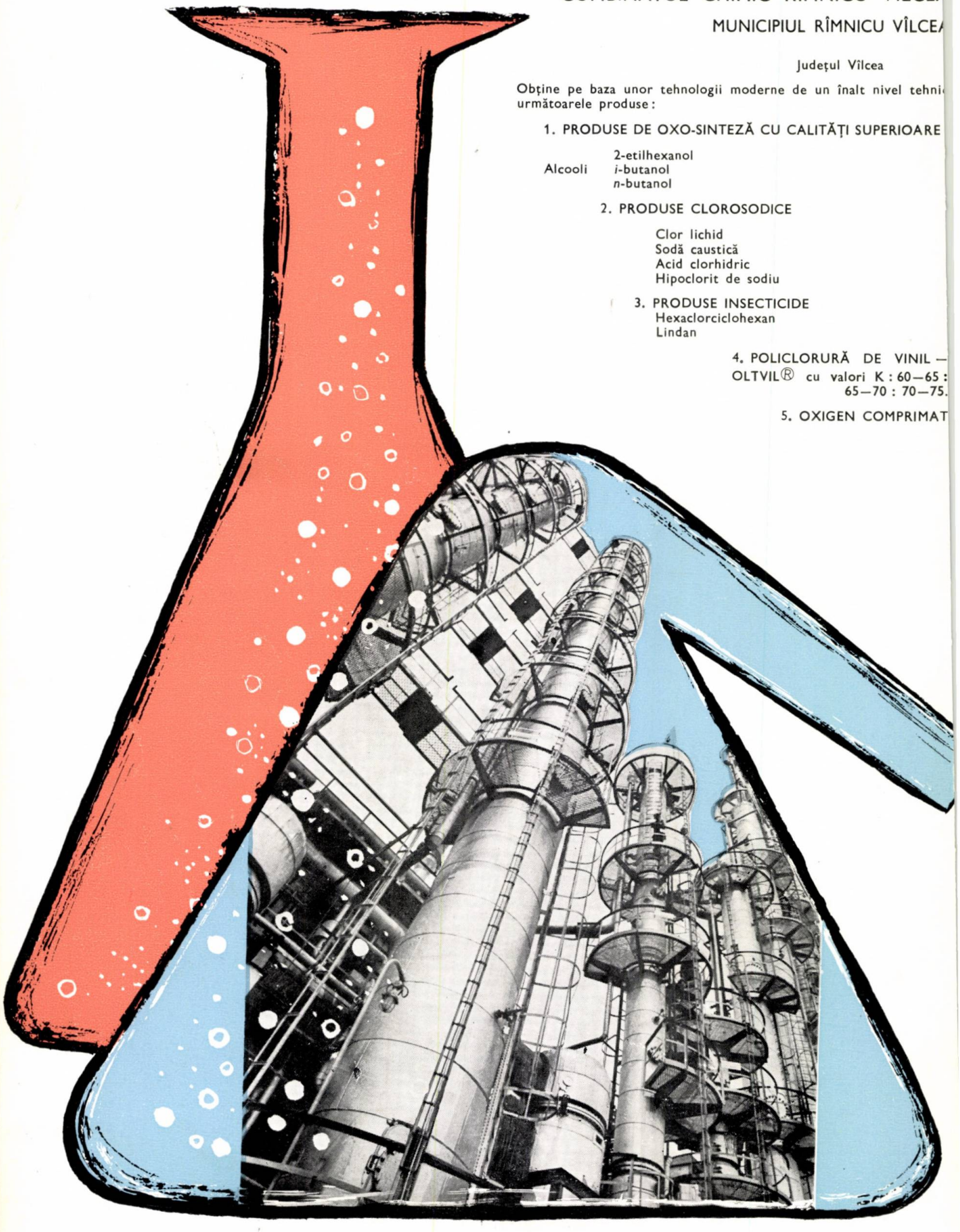
Alcooli
- 2-etilhexanol
- *i*-butanol
- *n*-butanol

2. PRODUSE CLOROSODICE
- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Hipoclorit de sodiu

3. PRODUSE INSECTICIDE
- Hexaclorciclohexan
- Lindan

4. POLICLORURĂ DE VINIL —
OLTVIL® cu valori K : 60—65 :
65—70 : 70—75.

5. OXIGEN COMPRIMAT



Nr. 11
NOIEMBRIE
VOL. 21
1 9 7 0

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

T. URBANSKI 665—667 **Progrese recente în domeniul medicamentelor noi**

I. ZUGRĂVESCU 669—676 **Ilide carbon—azot intermediari în sinteza organică**

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL şi D. RÖMER 677—681 **Obţinerea şi studiul hidroacridinelor. IX. Sinteza, conformaţia şi configuraţia stereoizomerilor α, β şi γ ai 9-metilperhidroacridinei**

L. FLORU şi V. LAIBER 683—688 **Contribuţii la obţinerea α-naftalidei acetilacetice (N.D.C.) şi a unor pigmenţi pe baza ei**

D. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ şi C. TĂRĂBĂŞEANU-MIHĂILĂ 689—691 **Oxidarea acenaftenului, indusă de radiaţiile γ. II. Cu oxigen molecular**

M. FLOAREA şi GH. RUSSO 692—694 **Obţinerea seleniului şi a telurului din nămolul rezultat la purificarea gazelor sulfuroase din industrie a acidului sulfuric**

M. IENCIU 695—698 **Reducerea cu gaz metan a sulfurii de cupru**

C. STRĂTULĂ, GH. SORESCU şi F. DIMACHE 699—701 **Influenţa electroliţilor asupra curbelor de echilibru în extracţia lichid-lichid cu solvenţi practic nemiscibili**

X. DERLOSEA 702—707 **Elemente constructive în proiectarea utilajelor chimice emailate antiacid**

S. SÎRBU 708—711 **Regulator electronic, cvasicontinuu pentru laboratoarele de cercetare**

L. VAICUM 712—716 **Cercetări privind stabilirea criteriilor de tratabilitate biologică a apelor uzate industriale**

A. HAFNER şi GH. BĂLĂŞESCU 717—719 **Metodă de microscopie electronică pentru determinarea porozităţii straturilor de Al_2O_3 obţinute prin oxidarea anodică a sîrmelor de aluminiu**

SCURTE COMUNICĂRI

G. BALICA: *Unele erori la dozarea bioxidului de sulf în aer, după metoda West şi Gaeke* 682

CRONICĂ

668

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

720—723

DOCUMENTARE

724—728

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă: Centrala Industrială de Îngrăşăminte Chimice — Făgăraş (vedere parţială).

GRUPUL INDUSTRIAL
DE ALUMINIU

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conţinut în Al_2O_3 ..... 99—99,2
- conţinut în Na_2O lavabil ..... 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,4—0,6 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,02—0,03 %
- conţinut Fe_2O_3 ..... 0,02—1,03 %
- pierderi la calcinare la 1100°C .. 0,1 %
- densitate aparentă ..... 0,65—0,75g/cm³
- unghiul de taluz natural ..... 50—55°
- conţinut de $\alpha - Al_2O_3$ ..... 85—99 %
- diametrul mediu al particulelor .. 30—35 microni

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMI
AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conţinut în Al_2O_3 ..... 64—65 %
- pierderi la calcinare pînă la 1 100C° ..... 34—34,5 %
- conţinut în Na_2O lavabil ..... sub 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,2—0,3 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,01—0,015 %
- conţinut în Fe_2O_3 ..... 0,01—0,015 %
- umiditate ..... 8—10 %
- diametrul mediu al particulelor .. 35—40 microni

CONTENTS

T. URBANSKI:

Recent advances in the field of new drugs 665

I. ZUGRĂVESCU

Intermediate carbon-nitrogen illides in organic synthesis 669

N. BĂRBULESCU F. POTMISCHIL
D. RÖMER

Synthesis and investigation of hydroacridines. IX. Synthesis, conformation and configuration of the stereoisomers α, β and γ of 9-methyl-perhydroacridine 677

L. FLORU, V. LAIBER

Contribution to the obtention of acetyl acetic α-naphthilide and of some pigments based on it 683

D. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ
C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

The oxidation of acenaphthene induced by γ radiations. II. With molecular oxigen 689

M. FLOAREA, GH. RUSSO

The production of selenium and tellurium from the mud resulting from the purification of sulphurous gases in the sulphuric acid industry 692

M. IENCIU

The methane gas reduction of copper sulphide 695

C. STRATULĂ, GH. SORESCU F. DIMACHE

The influence of electrolytes on the equili brium curves in the liquid-liqud extraction with practically non-miscible solvents 699

X. DERLOSEA

Constructive elements in the designing of antiacid enamelled chemical equipment 702

S. SÎRBU

A quasi-continuous electronic regulator for research laboratories.... 708

L. VAICUM

Researches aiming at establishing the biological treatability criteria of used industrial waters 712

A. HAFNER, GH. BĂLĂȘESCU

An electron microscopy method for determining the porosity of Al O layers obtained by anodic oxidation of aluminium wires 717

BRIEF REPORTS

G. BALICA

Some errors in the determination of sulphur dioxide in the air according to the West and Gaeke method 682

T. Urbanski: **Recent advances in the field of new drugs.**

In the work are presented some groups of chemical compounds, synthetized by the author, that can be used as medicaments. They are derivates of salicyl-hydroximic acid, derivates of 1.3-oxazine, derivates of dihydro- 1.3 oxazine and derivates of aryl amidine urea. Some of these products have an antitubercular activity, some an anticancerous activity while others are effective in malaria or în certain mycoses. The article describes their biological activities.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 665
D.C. 615.45(09).

I. Zugrăvescu: **Intermediate carbon-nitrogen illides in organic synthesis.**

The paper presents the results of a general researchwork on the reactivity of some illide-type heteroaromatic derivates of the benzopyridazine and benzopyridine series. These products, due their dipolar character, may give additive reactions with many electrophilic agents and cycloadditive reactions with various dienophiles.

Depending on the structure of the illide and on the nature of the reactant used, one can obtain: *a)* hydrolitic or reductive split products; *b)* substituted heterocyclic combinations, and *c)* new heterocyclic structures with one atom of azobicyclic N by 1.3, 1.4 and 1.5 dipolar cycloadditive reactions.

The availability of starting products, the reactivity of illide combinations that may be used as well as the simplicity of the experimental methods open up new prospects in organic synthesis.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 669
D.C. 547.853.

N. Bărbulescu, F. Potmischil D. Römer: **Synthesis and investigation of hydroacridines, IX. Synthesis, Conformation and Configuration of the Stereoisomers α, β and γ of 9-Methyl-perhydroacridine**

By the action of formamide and formic acid on 2-methyl-3,4-cyclohexano-bicyclo [3,3,1] nonanol-4-one-9, a mixture of 9-methyl-*symm*-octahydroacridine and three stereoisomers of 9-methyl-perhydroacridine are obtained. Their conformations and configurations are determined by the n.m.r.-spectra of the three stereoisomers and their N-formyl- and N-nitroso-derivatives.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 677
D.C. 628.35

M. Floarea, Gh. Russo: **The production of selenium and tellurium from the mud resulting from the purification of sulphurous gases in the sulphuric acid industry**

The paper presents a method of extracting selenium and tellurium from the mud resulting from the purification of sulphurous gases, by treatment with calcium hypochlorite or calcium chloride.

Some theoretical considerations are made concerning the reactions taking place and on which is based the separation of selenium and tellurium from the other elements present in the mud.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 692
D.C. 661.25: 669.776

M. Ienciu: **The methane-gas reduction of copper sulphide**

The results are given of laboratory researches concerning the methane-gas reduction of copper sulphide. It is found that the Cu reduction is possible and that sulphide elimination yields of more than 95% are obtainable at temperatures of 1,100–1,200°C.

Some considerations concerning the gradient-development of the reduction process are included. The author cannot agree with the opinions asserting a supposed complete H reduction of Cu_2S at 600°C.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. **11**, p. 695
D.C. 661.856.51 : 66.094.1

L. Vaicum: **Researches aiming at establishing the biological treatability criteria of used industrial waters**

An important characteristic of used waters with impurities of organic nature connected with the resistance to biological treatment, namely treatability, is discussed. After describing the principles and the methods of determining in laboratory the treatability of used industrial waters, one presents the results obtained by the author by means of respirometric testings and experiments in biological treatment models.

It has been seen from the results that a relation of the type $y = \frac{a}{x}$ exists between the respiration of the microorganisms in the presence of used water and the nature and organic charge of the latter. The different values of y correspond to the different possibilities of used waters of being biologically treated. The respirometric results have been confirmed by the treatment efficiencies in active sludge installations.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 712
D.C. 628.35

СОДЕРЖАНИЕ

Т. УРБАНСКИ

Недавние прогрессы в области новых медикаментов 665

И. ЗУГРЭВЕСКУ

Углеродо-азотные илиды посредники в органическом синтезе 669

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Ф. ПОТМИСКИЛ, Д. РЁМЕР

Получение и изучение гидроакридинов. IX. Синтез, конформация и конфигурация стереоизомеров α,β,γ, 9-метил-пергидроакридина .. 677

Л. ФЛОРУ, В. ЛАЙБЕР

К вопросу получения ацетилуксусного нафталида и ряд пигментов на его основе..... 683

Д. ТЭРЭБЭШАНУ-МИХЭИЛЭ, К. ТЭРЭБЭШАНУ МИХЭИЛЭ

Окисление аценафтена, внесенное радиациями γ II. С молекулярным кислородом 689

М. ФЛОАРЯ, Г. РУССО

Получение селена и теллура из шлама получаемого при очистке сернистых газов из промышленности серной кислоты 692

М. ИЕНЧУ

Редукция сульфида меди газом метаном..... 695

К. СТРЭТУЛЭ, Г. СОРЕСКУ, Ф. ДИМАКЕ

Влияние электролитов на кривые равновесия при экстракции жидкость-жидкость с практически несмешивающими растворителями 699

КС. ДЕРЛОСЯ

Конструктивные элементы в проектировании эмалированного кислотоупорного химического оборудования 702

С. СЫРБУ

Электронный почти непрерывный регулятор для исследовательских лаборатории..... 708

Л. ВАЙКУМ

Исследования по установлению критерий по биологической обрабатываемости промышленных отработанных вод 712

А. ХАФНЕР, Г. БЭЛЭШЕСКУ

Метод электронной микроскопии для определения пористости слоев Al_2O_3 полученного путем анодного оксидирования алюминиевых проволок 717

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. БАЛИКА

Ряд погрешностей при дозировании двуокиси серы в воздухе по методу Уест и Геке 682

Т. Урбански: **Недавние прогрессы в области новых медикаментов.**

В работе приводят несколько групп химических соединении синтетизированных автором, которые могут быть использованы как медикаменты. Они являются производными салицилгидроксаминовой кислоты, производными 1,3-оксазина, производными дигидро-1,3 оксазина и производными ариламидиноморчевины. Некоторые из этих продуктов обнаруживают антитуберкулёзное действие, другие антираковое действие, а другие представляют эффективность против малярии или против ряда микоз. В статье дается описание их биологической деятельности.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 665
Д.К. 615. 45 (09)

И. Зугрэвеску: **Углеродо-азотные илиды посредники в органическом синтезе.**

В статье приводятся результаты ансамбля исследовании по реактивности ряда гетероароматических производных типа имид из серии бензопиридазинов и бензопиридинов. Эти продукты, благодаря своему диполярному характеру могут дать аддитивные реакции с множеством электронных агентов и циклоаддитивные реакции с различными диенофилами. В зависимости от структуры илиды и от натуры применяемого реагента можно получить: а) продукты гидролитического или редукционного раоъединения. б) гетероциклические замещенные соединения, и в) новые гетероциклические структуры с одним азабициклическим атомом N путём циклоаддитивной реакции 1.3,1.4, и диполярной 1.5. Доступность исходных продуктов, усиливающая реактивность имидных соединении которые могут применятся, а также простота опытных методов, открывают новые перспективы в органическом синтезе.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 669
Д.К. 547.853

Н. Бэрбулеску. Ф. Потмискил, Д. Рёмер: **Получение и изучение гидроакридинов, IX. Синтез, конформация и конфигурация стереоизомеров α,β,γ, 9-метил-пергидроакридина.**

Действием формамида и муравьиной кислоты на 2-метил-3,4-циклогексано-бицикло (3,3,1) нонанол-4-ол-9 получается смесь 9-метил-сим-октагидроакридина и 3 стереоизомеры 9-метил-пергидроакридина. Конформация и конфигурация этих трех стереоизомеров устанавливается на основе их Я.М.Р. спектров и производных N-формилатов и N-нитрозатов

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 677
Д.К. 628.35

М. Флоаря, Г. Руссо: **Получение селена и теллура из шлама получаемого при очистке сернистых газов из промышленности серной кислоты.**

В работе приводится метод экстрагирования селена и теллура из шлама остающегося при очистке сернистых газов путем обработки гипохлоритом кальция или хлористой известью. Даются теоретические соображения относительно реакций которые имеют место и на которых основывается отделение селена и теллура от других элементом шлама.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 692
Д.К, 661.25:669.776

М. Иенчу: **Редукция сульфида меди газом метаном.**

В работе приводятся результаты лабораторных исследовании относительно редукции газом метаном сульфида меди. Констатируют что редукция CuS возможна с получением при температуре в 1 100—1 200°С, выхода удаления сульфида более 95%. Указывается также ряд соображении по прохождению процесса реакции по ступеням и выступают против ряда утверждении которые считают что редукция Cu_2S водородом происходит полностью при 600 °С.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. , 11p. 695
Д.К. 661.856.51 : 66.094.1

Л. Вайкум: **Исследования по установлению критерий по биологической обрабатываемости промышленных отработанных вод**

Трактуется характерное значение отработанных вод с загрязнениями органического характера, с связи с сопротивлением к биологической очистке: обрабатываемости. После описания принципов и методов определения в лаборатории обрабатываемости использованных промышленных вод, приводятся результаты полученные при помощи дыхательных испытаний и испытаний на образцах очищенных биологически. Результаты показали, что между дыханием микроорганизмов в присутствии отработанной воды и родом ее органического наполнения существует отношение типа $y = \frac{a}{x} \cdot$ Различные значения y соответствуют различным возможностям отработанной воды быть обработанной биологически. Дыхательномерные результаты были подтверждены эффективностью очистки в установках с активным шламом

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 712
Д.К. 628.35

INHALT

T. URBANSKI:

Weitere Fortschritte im Bereich der Arzneimittel 665

I. ZUGRĂVESCU:

Intermediäre Kohlenstoff-und Stickstoffillide in der organischen Synthese 669

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL, D. RÖMER

Darstellung und Untersuchung der Hydroakridine. IX. Synthese, Konformation und Konfiguration der Stereoisomere α, β und γ des 9-Methyl-Perhydroakridins 677

L. FLORU, V. LAIBER

Beiträge zur Gewinnung des azetylazetischen α-Naphtyledens und einiger Pigmente auf dieser Basis 683

D. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ

Durch Gammastrahlung induzierte Oxydation des Azenaphtens. II. Mit Molekularsauerstoff 689

M. FLOAREA, GH. RUSSO

Gewinnung des Selens und Tellurs aus dem, bei der Reinigung der schwefligen Gase in der Schwefelsäureherstellung anfallendem Schlamm 692

M. IENCIU

Reduktion des Kupfersulfids mit Methangas 695

C. STRATULĂ, GH. SORESCU, F. DIMACHE

Einfluss der Elektrolyte auf die Gleichgewichtskurven in der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit praktischen unvermischbaren Lösungsmitteln 699

X. DERLOSEA

Bauelemente im Entwurf von Chemieausrüstungen mit säurefestem Emailüberzug 702

S. SÎRBU

Quasikontinuierlicher elektronischer Regler für Forschungslaboratorien 708

L. VAICUM

Untersuchungen zur Festlegung der Kriterien einer biologischen Behandlung von Industrieabwässern 712

A. HAFNER, GH. BĂLĂŞESCU

Elektronische Mikroskopiemethode zur Bestimmung der Porosität der Al_2O_3-Schichten bei anodischer Oxydation der Aluminiumdrähte 717

KURZREFERATE

G. BALICA

Einige Fehlmessungen beim Nachweis des Schwefeldioxyds in der Luft nach der West- und Gaeke-Methode..... 682

T. Urbanski: **Weitere Fortschritte im Bereich der Arzneimittel.**

Der Verfasser führt einige, von ihm synthetisierte Gruppen chemischer Verbindungen an, die als Arzneimittel verwendet werden können. Es handelt sich um Derivate der Salizylhydroxaminsäure, des Dihydro-1,3-Oxazins und des Arylamidinharnstoffs. Einige dieser Verbindungen weisen eine antituberkulöse Wirkung auf, andere können bei der Behandlung von Krebsgeschwüren, Malaria und einiger Mykosen verwendet werden. Im Aufsatz wird auch ihre biologische Tätigkeit beschrieben.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 665
D.K. 615.45(09).

I. Zugrăvescu: **Intermediäre Kohlenstoff- und Stickstoffillide in der organischen Synthese.**

Es werden die Ergebnisse umfassender Forschungen in bezug auf die Reaktivität einiger heteroaromatischen Derivate, vom Typ der Illide, aus der Reihe der Benzolpyridazine und Benzolpyridine dargelegt. Diese Verbindungen können, dank ihres bïpolaren Charakters mit zahlreichen elektrophylen Agenzien Additionsreaktionen und mit verschiedenen dienophylen Agenzien Zykloadditionsreaktionen ergeben.

Im Verhältnis zur Struktur des Illids und der Art der verwendeten Reagenten können folgende Erzeugnisse erzielt werden: a) Produkte der hydrolytischen oder reduktiven Spaltung; b) heterozyklische substituierte Kombinationen und c) neue heterozyklische Strukturen mit einem azabizyklischen N-Atom durch bipolare Zykloadditionsreaktionen 1.3, 1.4, und 1.5.

Die Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe, die betonte Reaktivität der illidischen Verbindungen, die in dieser Hinsicht verwendet werden können, wie auch die Einfachheit der Versuchsmethoden, erschliessen in der organischen Synthese neue Perspektiven.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 669
D.K. 547.853.

N. Bărbulescu, F. Potmischli, D. Römer: **Darstellung und Untersuchung der Hydroakridine, XI. Synthese, Konformation und Konfiguration der Stereoisomere α, β und γ des 9-Methyl-Perhydroakridins**

Durch Einwirkung von Formamid und Ameisensäure auf 2-Methyl-3,4-Zyklohexano-Bizyklo [3,3,1] Nonanol-4-on-9 wird ein Gemisch von 9-Methyl-*symm*-Oktahydrakridin und drei Stereoisomere des 9-Methyl-Perhydroaktidins erzielt. Auf Grund der NMR-Spektren der drei Stereoisomere und ihrer N-Formyl- und Nitrosoderivate wird deren Konformation und Konfiguration bestimmt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 677
D,K· 547.835.2

M. Floarea, Gh. Russo: **Gewinnung des Selens und Tellurs aus dem, bei der Reinigung der schwefligen Gase in der Schwefelsäureherstellung anfallenden Schlamm**

Die Verfasser beschreiben ein Verfahren zur Gewinnung des Selens und des Tellurs aus dem Schlamm, der bei der Reinigung schwefliger Gase durch Behandlung mit Kalziumhypochlorit oder Chlorkalk anfällt.

Es werden theoretische Erwägungen in bezug auf die stattfindenden Reaktionen, auf denen die Trennung des Selens und Tellurs von den anderen, im Schlamm anzutreffenden Elemente beruht, dargelegt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 692
D.K. 661.25: 669.776

M. Ienciu: **Reduktion des Kupfersulfids mit Methangas**

Der Aufsatz enthält die Ergebnise der Laborforschungen in bezug auf die Reduktion des Kupfersulfids mit Methangas. Es wird festgestellt, dass diese Reduktion möglich ist und dass bei Temperaturen von 1100–1200°C eine mehr als 95%-ige Abscheidung des Sulfids erzielt wird.

Ferner werden einige Erwägungen in bezug auf den Verlauf des abgestuften Reduktionsprozesses dargelegt und die Behauptungen widerlegt, dass eine Reduktion des Cu_2S mit Wasserstoff bei 600°C komplett verlaufen würde.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 695
D.K. 661.856.51 : 66.094.1

L. Vaicum: **Untersuchungen zur Festlegung der Kriterien einer biologischen Behandlung von Industrieabwässern**

Der Verfasser erörtert ein wichtiges Kennzeichen der Abwaser, die organische Verschmutzungen aufweisen, in bezug auf deren Widerstandsfähigkeit gegenüber einer biologischen Reinigung u.z. die Möglichkeit ihrer Behandlung. Nach einer Beschreibung der Prinzipien und Methoden zur Bestimmung der Behandlungsmöglichkeit von Industrieabwasser, werden die vom Verfasser, mit Hilfe der atmidometrischen Experimente und der Versuche anhand von Modellen der biologischen Reinigung erzielten Ergebnisse dargelegt.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass zwischen der Atmung der Mikroorganisme im Abwasser und der Art und des Gehalts an organischen Stoffen eine Relation vom Typ $y = \frac{a}{x}$ besteht.

Die verschiedenen Werten des y entsprechen den verschiedenen Möglichkeiten einer biologischen Behandlung des Abwassers. Die atmidometrischen Ergebnisse wurden durch die Wirkung der Reinigung in Anlagen mit Aktivschlamm bestätigt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11. p. 712
D.K. 638.35

SOMMAIRE

T. URBANSKI

Progrès récents dans le domaine des médicaments nouveaux 665

I. ZUGRĂVESCU

Ilides carbone-azote intermédiaires dans la synthèse organique 669

N. BĂRBULESCU, F. POTMISCHIL, D. RÖMER

Synthèse et étude des hydroacridines. IX. Synthèse, conformation et configuration des stéréoisomères α, β, et γ du 9-méthyl-perhydroacridine 677

L. FLORU, V. LAIBER

Contributions à l'obtention de l'α-naphtilide acétyl acétique et de certains pigments à base de celle-ci 683

D. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ

L'oxydation de l'acénaphtène produite par les radiations γ II. A l'oxygène moléculaire 689

M. FLOAREA, GH. RUSSO

L'obtention du sélénium et du tellure de la boue résultée à la purification des gaz sulfureux dans l'industrie de l'acide sulfurique 692

M. IENCIU

La réduction au gaz méthane du sulfure de cuivre 695

C. STRATULĂ, GH. SORESCU, F. DIMACHE

L'influence des électrolytes sur les courbes d'équilibre dans l'extraction liquide-liquide avec des solvants pratiquement non-miscibles 699

X. DERLOSEA

Eléments constructifs dans l'établissement des projets des outillages chimiques émaillés anti-acides 702

S. SÎRBU

Régulateur électronique quasi-continu pour les laboratoires de recherche..... 708

L. VAICUM

Recherches ayant pour but d'établir les critères de traitabilité biologique des eaux industrielles usées 712

A. HAFNER, GH. BĂLĂȘESCU

Méthode de microscopie électronique pour la détermination de la porosité des couches de Al_2O_3 obtenues par oxydation anodique des fils d'aluminium 717

BRÈVES INFORMATIONS

G. BALICA

Certaines erreurs dans le dosage du bioxyde de soufre dans l'air selon la méthode West et Gaeke 682

T. Urbanski: **Progrès récents dans le domaine des médicaments nouveaux**

L'article présente quelques groupes de composés chimiques synthétisés par l'auteur, utilisables comme médicaments.
Il s'agit de dérivés d'acide salicylhydroxamique, de 1,3 oxazine, de dihydro 1,3-oxazine et d'aryl-amidin urée. Quelques-uns de ces produits ont une action antituberculeuse ou anticancéreuse, les autres sont efficaces contre le paludisme ou contre certaines mycoses. L'auteur fait aussi une description de l'activité biologique de ces dérivés.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 665
C.D. 615.45(09).

I. Zugrăvescu: **Ilides carbone-azote intermédiaires dans la synthèse organique**

L'article présente les résultats d'un ensemble de recherches sur la réactivité de certains dérivés hétéroaromatiques du type ilidique, de la série des benzopyridazines et des benzopyridines. Ces produits peuvent donner, grâce à leur caractère dipolaire, des réactions d'addition avec de nombreux agents électrophyles et des réactions de cyclo-addition avec divers diénophyles.
En fonction de la structure de l'ilide et de la nature du réactant utilisé on peut obtenir: a) des produits de dissociation hydrolytiques ou réductrice; b) des combinaisons hétérocycliques substituées, et c) des structures hétérocycliques nouvelles avec un atome de N azabicycliques, en utilisant des réactions de cycloaddition bipolaire 1.3, 1.4, et 1.5.
L'accessibilité des produits de départ, la réactivité accentuée des combinaisons ilidiques susceptibles d'être utilisées, ainsi que la simplicité des méthodes expérimentales ouvrent des perspectives nouvelles dans la synthèse organique.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 669
C.D. 547.853.

N. Bărbulescu, F. Potmischil, D. Römer: **Synthèse et étude des hydroacridines IX. Synthèse, conformation et configuration des stéréoisomères α, β et γ du 9-méthyl-perhydroacridine**

Par l'action de la formamide et de l'acide formique sur le 2-méthyl-3,4-cyclohexano-bicyclo (3,3,1) nonanol-4-on-9 on obtient un mélange de 9-méthyl-*sim*-octahydroacridine et trois stéréoisomères de la 9-méthyl-perhydroacridine. La conformation et la configuration des trois stéréoisomères s'établissent sur la base des spectres RMN de ceux-ci et de leurs dérivés N-formilés et N-nitrosés.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 677
C.D. 628.35

M. Floarea, Gh. Russo: **L'obtention du sélénium et du tellure de la boue résultée à la purification des gaz sulfureux dans l'industrie de l'acide sulfurique**

On présente une méthode d'extraire le sélénium et le tellure de la boue résultée à la purification des gaz sulfureux, par traitement à l'hypochlorite de calcium ou au chlorure de chaux.
Des considérations théoriques sont faites au sujet des réactions qui ont lieu et se trouvent à la base de la séparation du sélénium et du tellure des autres éléments de la boue.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 692
C.D. 661.25: 669.776

M. Ienciu: **La réduction au gaz méthane du sulfure de cuivre**

L'article présente les résultats des recherches de laboratoire sur la réduction au gaz méthane du sulfure de cuivre. On constate que la réduction CuS est possible, des rendements d'élimination du sulfure de plus 95% pouvant être obtenus à des températures de 1.100–1.200°C.
On fait également quelques considérations sur le déroulement du processus de réduction par gradients t on conteste certaines affirmations qui soutiennent que la réduction cu Cu_2S à l'hydrogène se déroule complètement à 600°C.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 695
C.D. 661.856.51: 66.094.1

L. Vaicum: **Recherches ayant pour but d'établir les critères de traitabilité biologique des eaux industrielles usées**

On discute une importante caractéristique des eaux usées contenant des impuretés de nature organique, caractéristique liée à la résistance à l'épuration biologique: la traitabilité. Après avoir décrit les principes et les méthodes de détermination au laboratoire de la traitabilité des eaux industrielles usées, on présente les résultats obtenus par l'auteur à l'aide des expériences respirométriques et des expériences effectuées dans des modèles d'épuration biologique.
Les résultats font ressortir qu'il existe entre la respiration des micro-organismes en présence de l'eau usée et entre la nature et la charge organique de celle-ci une relation du type $y = \frac{x}{a}$.
Les différentes valeurs de l'y correspondent aux différentes possibilités des eaux usées d'être traitées par voie biologique.
Les résultats respirométriques ont été confirmés par les efficacités d'épuration dans les installations à boue active.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 11, p. 712
C.D. 628.35

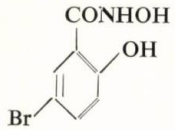
T. Urbanski

PROGRESE RECENTE ÎN DOMENIUL MEDICAMENTELOR NOI**

Această lucrare a început în 1948, cînd autorul a propus diverse grupe de compuși chimici ce ar putea fi folosiți drept medicamente. Unele dintre ele au dat rezultate încurajatoare. Prezentul articol dă o descriere a activității lor biologice.

Acizii hidroxamici

Acidul salicilhidroxamic a fost propus inițial ca un agent antituberculos (1). El prezenta o anumită activitate in vitro și in vivo, dar această activitate nu era suficient de puternică. În căutarea unui agent mai eficace, s-a preparat (2,3) acidul 5-bromosalicilhidroxamic /BSH/ /I/ care a primit o denumire codificată „T 40". El s-a dovedit a fi mult mai activ și cu o toxicitate foarte scăzută (LD 50 > 3,0 g/kg cînd este administrat oral): produsul a fost



cercetat în clinică și a dat cîteva vindecări uimitoare în meningite tuberculoase, cînd streptomicina se dovedise a fi ineficace [4].

S-a găsit, de asemenea, că BSH inhibă formarea rezistenței tulpinilor de Mycobacteria, față de streptomicină și izoniazidă [5], fapt ce poate explica unele rezultate clinice pozitive.

Trebuie semnalat că Buu Hoï [6] a confirmat activitatea antituberculoasă a derivaților halogenați ai acidului salicilhidroxamic, iar McIsaac și Williams [7] au examinat metabolismul acidului salicilhidroxamic și al BSH. Autorii menționați au găsit că ambele substanțe își pierd activitatea toxică în organismul animal sau cel uman, prin formarea glicuronidelor lor.

De asemenea, a avut loc o reducere parțială a grupării hidroxamice la gruparea amidă. Amida și derivații săi halogenați nu posedă aceleași proprietăți biologice favorabile ca și analogii lor hidroxamici [8].

W. Johnson, E. Mankiewicz și colab. [9], au stabilit că BSH inhibă acțiunea coenzimei A, care este răspunzătoare pentru acetilarea și dezactivarea in vivo a hidrazidei izonicotinice. Adăugarea de BSH la izoniazidă mărește prin urmare nivelul izoniazidei în serul sanguin. Acest fapt a fost confirmat și de către Hornung [10]. S-a exprimat părerea că acțiunea favorabilă a BSH în tratamentul tuberculozei trebuie să se datoreze faptului că el inhibă dezactivarea (adică acetilarea) izoniazidei.

Se știe că biosinteza colesterolului începe de la ioni acetat [11]. Aceasta ne-a sugerat ideea că BSH ar putea să inhibe biosinteza colesterolului, ceea ce de altfel s-a confirmat prin experiențe clinice [12].

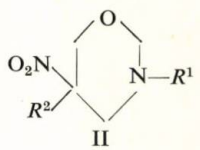
Actualmente, s-au preparat [13] o serie de noi derivați ai acidului salicilhidroxamic, mono și dihalogenați. Ei sînt încercați din punctul de vedere al activității lor de scădere a nivelului de colesterol din serul sanguin, la iepuri. Doi dintre aceștia, acidul 3,5-dibromo- și acidul 3-bromo-5-fluorosalicilhidroxamic au fost deosebit de eficace în scăderea nivelului colesterolului cu 50 și, respectiv, 40% [14].

În sfîrșit, trebuie menționat că acidul salicilhidroxamic s-a dovedit a fi un agent sistemic împotriva unor forme de micoze umane [15, 16].

Derivați ai 1,3-oxazinei

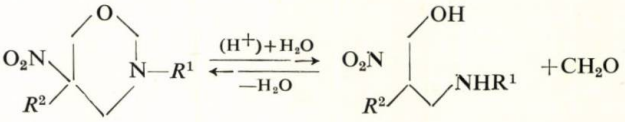
5-*Nitrotetrahidroderivați*

Unul din grupurile de compuși care sînt cercetați de colectivul nostru sînt derivații 5-nitrotetrahidro-1, 3-oxazinici, substituiți cu un alchil în poziția 5, de formulă generală II. Principala lor proprietate chi-



II

mică [17] constă într-o ușoară îndepărtare a grupării metilenice din poziția 2, în mediu acid:



Reacția este reversibilă și în mediu neutru are loc închiderea inelului.

Faptul că îndepărtarea grupării metilenice se face sub formă de formaldehidă ne-a sugerat ideea că oxazinele (II) ar putea fi agenți de introducere a grupării metilen sau agenți care produc legături încrucișate prin gruparea activă CH_2 sau prin form-

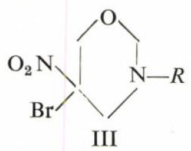
* Facultatea de Chimie, Politehnica, Varșovia

** Conferință plenară prezentată la cel de-al 39-lea Congres internațional de chimie iudustrială, București, septembrie 1970.

aldehidă și prin urmare ar putea poseda activitate antitumorală.

Într-adevăr, acest lucru a fost confirmat atît in vitro, cît și in vivo [18]. Reducerea tumorilor (în principal Ehrlich ascites carcinoma și Amytal ascites sarcoma) a mers în unele cazuri pînă la 90%, prin administrarea compușilor II. O parte din rezultatele anterioare asupra acestor experiențe au fost prezentate la Congresul uniunii internaționale împotriva cancerului, la Moscova, 1963 [19].

S-a găsit, de asemenea, că unii derivați ai 5-nitrotetrahidro-1, 3-oxazinei, respectiv derivatul său bromurat în poziția 5(III) sînt activi împotriva Trichomonei vaginalis [20].



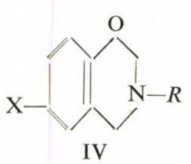
III

Derivatul III este mult mai activ decît tricomicina și oxitetraciclina, fiind totodată mai puțin toxic (cînd $R=CH_2C_6H_5$ prin injectare intraperitoneală în șoareci albi, s-a găsit că DL 50 este 381 mg/greutate kilocorp).

Derivații 1,3-oxazinici prezintă, de asemenea, o activitate tuberculostatică [21].

Derivați ai dihidro-1,3-oxazinei

Derivații dihidro-1,3-oxazinici condensați cu un inel aromatic în poziția 5,6, cu formula generală IV, posedă proprietăți chimice similare cu derivații tetrahidro-1, 3-oxazinici descriși mai înainte; de pildă, gruparea metilenică din poziția 2 poate fi ușor îndepărtată [22].



IV

Compușii de acest tip au prezentat, de asemenea, o activitate anticanceroasă [23] care a fost confirmată de cercetători americani [24].

Ultimele noastre experiențe au venit să sprijine cele găsite de noi [19, 25] și au arătat o inhibare a tumorii cu 45—60%.

Derivații benzdihidro-1,3-oxazinici au arătat, de asemenea, o activitate tuberculostatică remarcabilă in vivo [26].

După cele mai recente cercetări, trăsăturile principale ale acestei activități sînt următoarele:

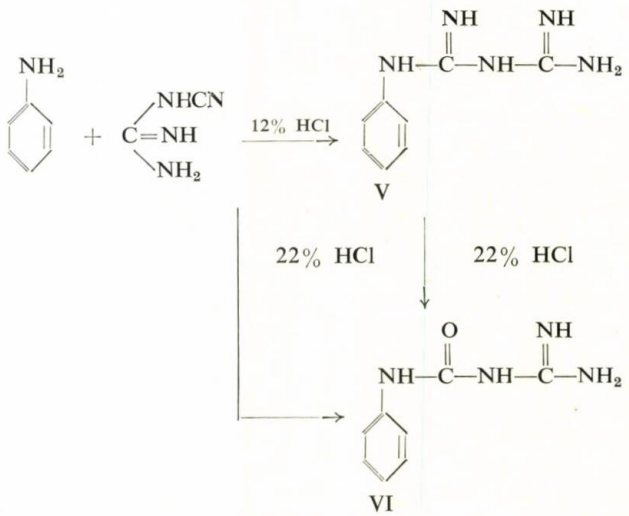
1) derivații benzoxazinici sînt activi împotriva Mycobacteriei rezistente la streptomicină, izoniazidă și PAS;

2) toxicitatea lor este de ordinul LD 50 = 0,5 g/kg prin administrare parenterală și concentrația de 10 ori mai joasă decît a fenolilor folosiți pentru a forma substanțele;

3) activitatea lor in vivo este mai scăzută decît cea a izoniazidei, dar mai ridicată decît cea a streptomicinei.

Derivați ai arilamidinureei

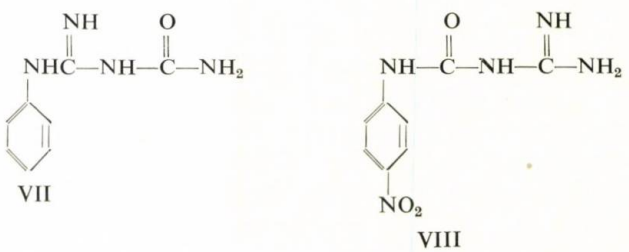
Este bine cunoscut faptul că aminele aromatice primare reacționează cu cianoguanidina, la fierbere în acid clorhidric diluat (conc. 12%), pentru a conduce la așa-numitele biguanide (V). Noi am găsit că o creștere a concentrației acidului clorhidric la 20—22% produce derivați ai amidinureei (VI) — compuși relativ puțin cunoscuți [27].



V

VI

Compuși de tipul (VI) au fost obținuți pînă acum prin metode mult mai complicate [28, 29, 30]. Noi am adus dovezi cu privire la structura VI a compușilor noștri [31, 32], respingînd astfel o altă structură alternativă (VII)



VII

VIII

Compusul cu o denumire codificată T. 72, care a fost denumit ulterior Nitroguanil (VIII), posedă proprietăți antimalarice [33], care pot fi astfel schițate:

Nitroguanilul elimină paraziții de Plasmodium gallinaceum în pui, la doza de 50 mg/kg.

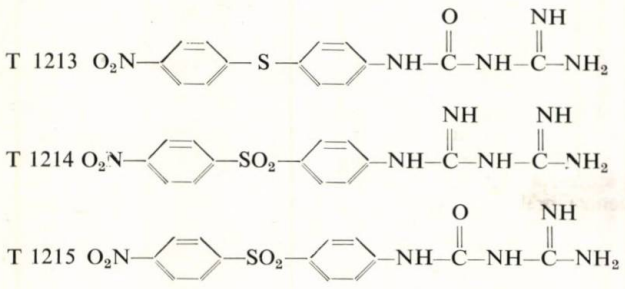
Paludrina dă același efect la o doză de 20 mg/kg. Toxicitatea Nitroguanilului s-a găsit a fi de 1 200 mg/kg, pe cînd cea a Paludrinei este de 45 mg/kg.

În încercările de teren efectuate de către C l y d e [34, 35] în Tanganica, Nitroguanilul a eliminat parasitaemia de la copiii africani semi-imuni, după o perioadă de 7 zile de administrare orală a unei doze unice de 1,333 g.

Proprietățile antimalarice ale Nitroguanilului și toxicitatea sa scăzută au fost recent confirmate de către A v i d o [36].

Căutînd agenți antimalarici mai eficace, aparținînd aceluiași grup de compuși, noi am obținut o serie de substanțe noi, derivați ai difenilsulfoxidului, ai difenilsulfurii și ai difenilsulfonei [37].

Trei dintre aceşti compuşi au fost deosebit de activi:



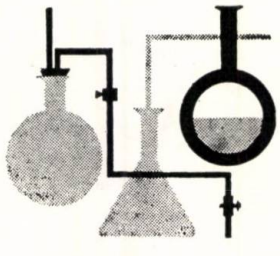
Compusul T 1213 pare să dea cele mai bune rezultate. Trebuie subliniat faptul că în toţi aceşti compuşi activi, Nitroguanilul şi compuşii T 1213—1215, prezenţa grupării nitro este esenţială pentru proprietăţile sale antimalarice. Orice înlocuire a grupării nitro prin alta, incluzînd gruparea biguanidă sau amidinuree, îndepărtează complet activitatea antimalarică.

Trebuie, de asemenea, semnalat că Nitroguanilul este un bun vermifug [35] şi este activ împotriva lui Trypanosoma gambiensae în şoareci [38].

Lucrările noastre în domeniul produselor antimalarice sînt sprijinite de Organizaţia Mondială a Sănătăţii de la Geneva. Autorul este foarte îndatorat pentru ajutorul lor financiar.

Bibliografie

1. T. Urbanski, Nature **166,** 1950, p. 267.
2. T. Urbanski şi W. Lewenstein, Roczniki Chem. **26,** 1952, p. 565,
3. Z. Eckstein şi Z. Dominiak, Przemysl Chem. **26,** (Chem. Industry) **9,** 1953, p. 536 Roczniki Chem. **28,** 1954 p. 139.
4. T. Urbanski, S. Hornung, S. Slopek şi J. Venulet, Nature, **170,** 1952, p. 753.
5. S. Hornung şi colab., Brit. J. Tuberc. and Dis. of Chest **19,** 1958.
6. Ng. Ph. Buu-Hoi şi colab., Compt. rend. **236,** 1953, p. 635.
7. W. M. McIsaac şi R. T. Williams, Biochem. J. **66,** 1957, p. 369.
8. T. Urbanski şi colab. (rezultate nepublicate).
9. W. Johnson, E. Mankiewicz, R. Jasmin şi G. Corte, Am. Rev. Respirat. Diseases, **84,** 1961, p. 872.
10. S. Hornung şi colab. Acta Tuber. Pneum. Scand. **42,** 1962, p. 233.
11. K. Bloch, Harvey Lectures **48,** 1954, p. 68.
12. A. Czyzyk şi T. Urbanski, Nature **1957,** 1963, p. 381.
13. A. Ostaszynski, Z. Olszenko-Piontkova şi T. Urbanski, Bull. Acad. Pol. Sci., seria chimică, **8,** 1960; p. 591 H. Duda, A. Ostaszynski şi T Urbanski, ibid. **13,** 1965; p. 341 A. Ostaszynski, H. Plenkiewicz şi T. Urbanski, ibid. **15,** 1967, p. 239.
14. A. Czyzyk, A. Ostaszynski şi T. Urbanski, (sub tipar)
15. P. Krakowka şi H. Halweg, Bull. Pol. Acad. Sci., Cl. III,3, 1955, p. 437.
16. T. Checinski şi R. Dabkowski, Lancet, 1961.
17. E. L. Hirst, J. K. N. Jones, S. Minahan, F. W. Ochynski, A. T. Thomas şi T. Urbanski, J. Chem. Soc. 1947, p. 924.
18. T. Urbanski, D. Gürne, S. Slopek, H. Mordarski şi M. Mordarska, Bull. Acad. Pol. Sci., seria chim., geol., geogr. **6,** 1958, p. 361, Nature **187,** 1960, p. 426; Z. Eckstein, P. Gluzinski, E. Grochowski, M. Mordarski şi T. Urbanski, Bull. Acad. Pol. Sci., seria chim., **10,** 1962, p. 331.
19. J. B. Chylinska, E. Grochowski, M. Mordarski şi T. Urbanski, Acta U. I. contre le Cancer **20,** 1964, p. 118.
20. B. Orlowska, M. Mordarska, D. Gürne şi T. Urbanski, Arch. Immunol. Therapie Experiment. **15,** 1967, p. 404.
21. T. Urbanski şi S. Slopek, Nature **168,** 1951, p. 562.
22. W. J. Burke, J. Am. Chem. Soc. **71,** 1949, p. 609; **74,** 1952 p. 3 601; **76,** 1291, 1954, p. 1 677.
23. T. Urbanski, Cz. Radzikovski, Z. Ledochowski şi W. Czarnocki, Nature **178,** 1956, p. 1 351.
24. M. E. Kuehne şi E. A. Konopka, J. Med. Chem. **5,** 1962, p. 25.
25. J. B. Chylinska şi T. Urbanski, J. Med. Chem. **6,** 1963, p. 484.
26. J. B. Chylinska, M. Janowiec şi T. Urbanski, (sub tipar).
27. T. Urbanski, B. Skowronska Serafin, H. Dabrovska şi Jankowska, Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III, **1,** 1953, p. 74 T. Urbanski, B. Skowronska şi H. Dabrowska, Rocziiki Chem. **27,** 1953, p. 65.
28. G. Pelizzari, Gazz. chim. ital. **53,** 1963, p. 384; R. Passerini, Boll. Sci. Facolta Chim. Industriale, Bologna **9,** 1951, p. 27
29. E. Junod, Helv. Chim. Acta **35,** 1952, p. 1670.
30. N. Kundu şi P. Ray, Indian Chem. Soc. **29,** 1952, p. 811 coresp. Chem. Abstr. **48,** 1954, p. 2 600.
31. B. Skowronska-Serafin şi T. Urbanski, Tetrahedron **10,** 1960, p. 12.
32. T. Urbanski, B. Serafin şi J. Zylowski, J. Med. Chem. **10,** 1967, p. 521.
33. Y. Ch. Chin. Y. Y. Wu, B. Skowronska-Serafin, T. Urbanski şi J. Venulet, Nature **186,** 1960, p. 170.
34. D. F. Clyde, WHO Techn. Rept. Ser. **320,** 1961, p. 9.
35. T. Urbanski, B. Serafin, D. F. Clyde, K. Jakimowska, M. Wutkiewicz, P. Nantka-Namirski, J. Venulet, G. O. Schlütz, J. Splawinski şi T. Potaczek, Tetrahedron **20,** Suppl. 1, 1964, p. 463.
36. D. M. Avidado, T. Inch şi Y. W. Cho, Toxicology and Applied Pharmacology, **13,** 1968, p. 228.
37. B. Serafin, T. Urbanski şi D. C. Warhurst, J. Med. Chem. **12,** 1969, p. 336.
38. W. Jungstand, T. Urbanski şi B. Serafin, Monatsberichte der DAW **5,** 1962, p. 92.



CRONICĂ

Tîrgul internaţional de la Plovdiv, 20—29, septembrie, 1970

Un rol important în afirmarea şi dezvoltarea comerţului exterior bulgar îl deţine Tîrgul internaţional de la Plovdiv. În acest an el şi-a deschis porţile pentru a primi oaspeţii săi între 20 şi 29 septembrie. În cursul celor aproape 80 de ani de existenţă, Tîrgul internaţional de la Plovdiv a înregistrat noi şi noi succese, pentru a ajunge la etapa sa actuală. În prezent, el a devenit un important centru economic. Tîrgul a ocupat o suprafaţă de 600 mii m², ceea ce a oferit posibilitatea participării a numeroşi expozanţi din diferite părţi ale lumii. În acest an, la Tîrgul internaţional de la Plovdiv au fost prezente 40 de ţări, unele dintre ele participînd cu pavilioane, iar altele prin diferite firme şi birouri comerciale şi de informaţii. Printre ţările participante, au fost: Uniunea Sovietică, Republica Democrată Germană, Republica Socialistă Cehoslovacă, Republica Populară Polonă, Republica Socialistă România, Republica Socialistă Federativă Iugoslavia, Republica Cuba, Austria, Italia, Franţa, Anglia, R.F. a Germaniei Japonia şi alte ţări. Pentru prima oară au participat la tîrg Brazilia, Irak, Jordania şi Columbia.

Şi în acest an, Tîrgul internaţional de la Plovdiv a reprezentat o nouă manifestare a potenţialului economic şi comercial al Republicii Populare Bulgaria, care a fost prezentată la tîrg pe o treime din suprafaţa acestuia.

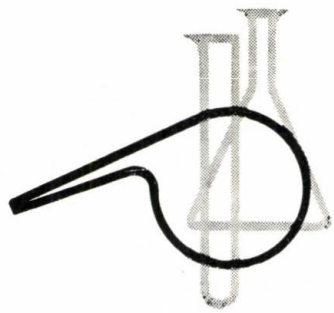
Industria constructoare de maşini a participat cu 3 500 de exponate, din care 700 exponate noi. Au fost expuse electrocare noi, electrostivuitoare, motoare electrice, transformatoare, maşini unelte, maşini agricole, maşini pentru industria alimentară şi textilă, maşini pentru prelucrarea lemnului şi altele. Specialiştii au avut posibilitatea de a cunoaşte şi noile tipuri de maşini: electrocarul EV 612, motocarul BV 2733, presa hidraulică PNM-400, maşinile pentru prelucrarea lemnului BDV-110, BDK-110, precum şi multe alte noi realizări din domeniul electrotehnicii şi electronicii, maşinilor textile şi altele.

În pavilionul chimiei şi metalurgiei, pe o suprafaţă acoperită de 4 500 m² şi 1 500 m² în aer liber au fost prezentate peste 3 000 de exponate, dintre care 250 de exponate noi. Vizitatorii au văzut în acest pavilion noile realizări, cum sînt: cauciucul sintetic, stiren, etilbenzen, piei artificiale, cauciucuri auto, lacuri şi vopsele, diferite profile de oţel şi aluminiu, antipirină, ditenină, tetraciclină, clornitromicină şi alte medicamente.

Pavilionul industriei uşoare, prin caracterul exponatelor sale a atras foarte mult atenţia vizitatorilor. Şi în acest an au fost expuse, într-o gamă variată de sortimente şi desene, ţesături de lînă, bumbac şi mătase, precum şi ţesături din fire de poliester şi poliacrilonitril — ultimele noutăţi ale industriei uşoare din Bulgaria. De asemenea, au fost şi exponate din ţesături din in, stofe de mobilă, covoare, confecţii, încălţăminte şi altele.

În pavilioane separate au fost prezentate exponate afirmînd realizările agriculturii socialiste, industria alimentară, industria materialelor de construcţii şi în alte ramuri ale economiei naţionale bulgare. Dintre pavilioanele ţărilor participante, cea mai mare suprafaţă a deţinut-o Uniunea Sovietică. Pavilionul Republicii Socialiste România a ocupat o suprafaţă de 900 m², unde au fost prezentate numeroase produse ale României şi, mai ales, în domeniul industriei constructoare de maşini, ca: maşini unelte, maşini agricole, electromotoare şi grupuri de sudură, utilaj pentru construcţii rutiere, rulmenţi, autoutilitare, maşini pentru prelucrarea lemnului şi produse chimice.

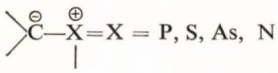
Cu fiecare an ce trece, Tîrgul internaţional de la Plovdiv se afirmă ca unul dintre cele mai mari tîrguri din Europa, contribuind la lărgirea contactelor cercurilor comerciale şi la întărirea în continuare a relaţiilor economice între ţările europene. La Tîrgul internaţional de la Plovdiv, anual, au loc întîlniri ale specialiştilor din industrie şi comerţ din diferite ţări ale lumii. Tîrgul oferă posibilitatea cunoaşterii mai îndeaproape a realizărilor oamenilor muncii din Republica Populară Bulgaria, precum şi posibilităţile sale de export. De asemenea, el ajută producătorii şi specialiştii bulgari să-şi completeze cunoştinţele despre realizările înregistrate de către celelalte ţări participante la tîrg.



I. Zugrăvescu

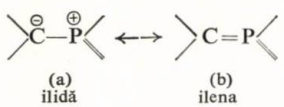
ILIDE CARBON—AZOT INTERMEDIARI ÎN SINTEZA ORGANICĂ*

Denumirea de « ilidă » a fost introdusă în chimia organică de către profesorul G. Wittig [1] și ea provine din sufixul numelui unui compus organic azotat, « trimetilamoniumetilid ». Această denumire se aplică în prezent combinațiilor amfionice de structură generală:



în care sarcina negativă este atribuită partenerului mai puțin electronegativ al legăturii covalente carbon-heteroatom.

Se poate considera, din punctul de vedere al naturii heteroatomului, că ilidele care conțin un atom de fosfor sau de arsen în moleculă prezintă un maximum de stabilitate. În acest caz, stabilitatea compusului se datorește posibilității de rezonanță între două structuri limită, de forma:



(a) ilidă (b) ilena

și se observă că pentru fosfor structura « b » devine posibilă datorită existenței orbitalilor 3d care determină pentru heteroatom o configurație electronică periferică de decet [2].

Desigur, situația nu mai este aceeași pentru azot; nu se pot formula, datorită lipsei orbitalilor 3d, două structuri de rezonanță de tipul:

(a) (b)

structura « a » fiind singura posibilă în acest caz. Pentru ilidele carbon — azot se admite că interacțiunea electrostatică care se exercită între cei doi centri polari reprezintă singurul factor de stabilitate [3], insuficient însă pentru a determina o stabilitate avansată a moleculei.

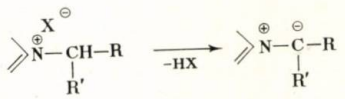
Compușii amfionici carbon — azot, priviți ca dipoli cu sarcini localizate, au fost uneori admiși ca produși neizolabili, care ar apare în diverse procese de sinteză, din necesitatea de a argumenta un anumit mecanism de reacție [4]. Asupra acestor reacții nu ne vom opri, deoarece ele nu se încadrează în obiectivele pe care ni le-am propus.

* Conferință prezentată la cel de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială, București, septembrie, 1970.

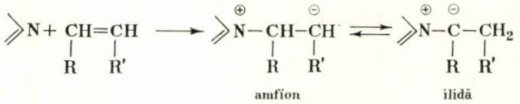
Expunerea de față are drept scop prezentarea anumitor tipuri de sinteze organice în care ilidele carbon-azot sînt utilizate drept reactanți principali, drept produși de plecare. Pentru aceasta, credem că este util să prezentăm în mod succint metodele de sinteză și factorii care condiționează stabilitatea și reactivitatea acestor produși de structură amfionică.

În momentul de față dispunem de trei metode de sinteză pentru ilidele carbon — azot:

1) prin eliminare de acid halogenat din săruri de cicloimoniu [5]:

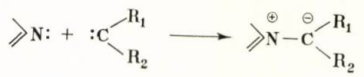


2) prin adiția unui agent dienofil la un atom de azot heterociclic [6,7];

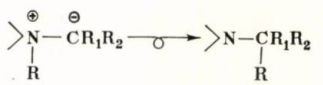


amfion ilidă

3) prin acțiunea carbenelor asupra combinațiilor N-heteroaromatice [8]:



Indiferent de metoda utilizată, atomul de azot trebuie să aparțină unei structuri heteroaromatice sau cicloiminice, deoarece în cazul aminelor terțiare, ilidele suferă transpoziție de tip Stevens conducînd la compuși aminici:

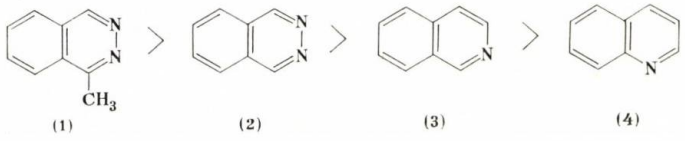


Datorită faptului că atracția electrostatică dintre cele două sarcini nu este suficientă pentru a conferi stabilitate moleculei, desigur izolarea sub forma unui produs stabil a unei ilide carbon — azot apare, la prima vedere, drept puțin probabilă. Dacă, însă, cele două sarcini ar fi suficient stabilizate datorită unor structuri convenabil alese ale celor doi parteneri ai reacției de formare a ilidei, ar exista suficiente

șanse de a izola produsul amfionic sub forma unei combinații organice stabile. Împreună cu colaboratorii săi autorul a început cercetările în domeniul ilidelor carbon-azot plecînd de la această idee, relativ simplă.

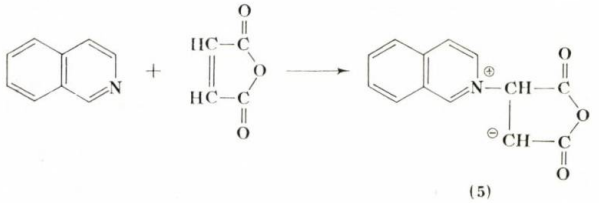
Drept componentă azotată au fost utilizate combinații benzpiridinice și benzpiridazinice, considerînd că ciclul benzenic condensat cu inelul heteroaromatic formează un ansamblu structural care ar putea stabiliza în mod satisfăcător sarcina cationică a atomului de azot.

Cercetările noastre au arătat că obținerea și stabilitatea ilidelor depind de structura heterociclului și bazicitatea acestuia. Luînd drept criteriu capacitatea de stabilizare a sarcinii cationice, se poate alcătui o serie de descrescătoare de forma:



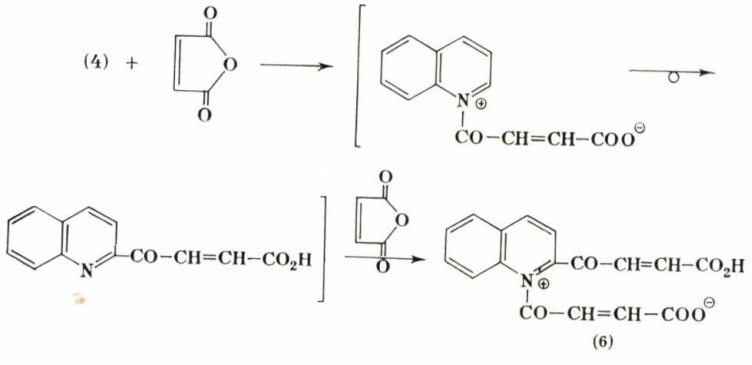
(1) (2) (3) (4)

Astfel de pildă, dacă 1-metilftalazina (1), ftalazina (2) și izochinolina (3) prin atac nucleofil asupra anhidridei maleice [6,7,9] conduc la compuși amfionici de tipul (5):



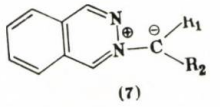
(5)

chinolina, mai puțin bazică, în aceleași condiții experimentale [7] nu formează decît derivatul betainic (6):



(6)

Structura celei de a doua componente — derivat halogenat, filodienă sau carbenă, după cum se folosește una dintre cele trei metode menționate — este determinantă pentru stabilizarea compusului ilidic. Această componentă, care are rolul de acceptor al sarcinii anionice, trebuie să conțină grupări atrăgătoare de electroni și cu cît acest efect este mai puternic, cu atît stabilitatea produsului amfionic este mai pronunțată. Dacă se ia drept exemplu ftalaziniummetilidele de forma generală (7):

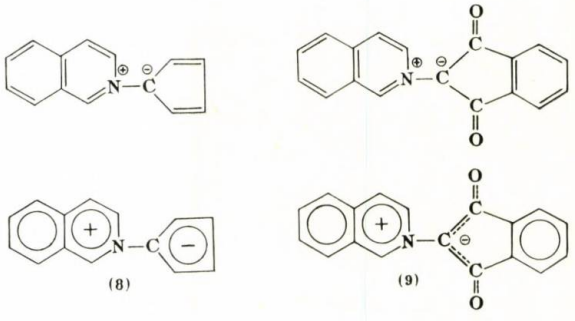


(7)

după natura radicalilor R_1 și R_2 se poate alcătui din punctul de vedere al stabilității ilidelor, o serie descrescătoare:

$$\begin{matrix} R_1=CO_2Et \\ R_2=CO_2Et \end{matrix} > \begin{matrix} R_1=CO-C_6H_5 \\ R_2=CO-C_6H_5 \end{matrix} > \begin{matrix} R_1=CO_2Et \\ R_2=CN \end{matrix} > \begin{matrix} R_1=CO_2Et \\ R_2=H \end{matrix} > \begin{matrix} R_1=CO-C_6H_5 \\ R_2=H \end{matrix}$$

Desigur, și alte grupări, datorită capacității lor de acceptor de electroni, pot stabiliza molecula amfionică (8), (9):

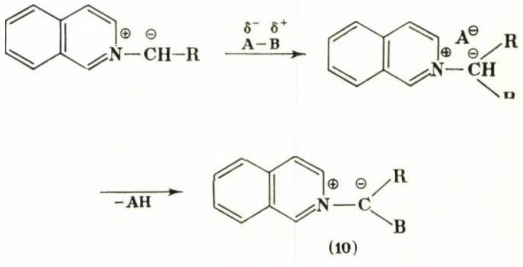


(8) (9)

Datorită caracterului lor dipolar cu sarcini developate, ilidele sînt combinații care posedă o înaltă capacitate de reacție. Această reactivitate se datorește îndeosebi prezenței carbanionului, ceea ce duce la o gamă variată de reacții care debutează prin atac electrofil asupra centrului anionic al moleculei.

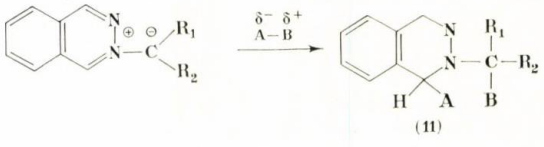
Ilidele carbon-azot se pretează la trei tipuri principale de reacții, la care se poate recurge pentru sinteza anumitor structuri organice.

I. Prin acțiunea reactanților puternic polari asupra ilidelor, se pot obține săruri de cicloimoniu, care, prin eliminare de acid conduc la noi ilide (10), ce pot fi supuse scindării [10]:



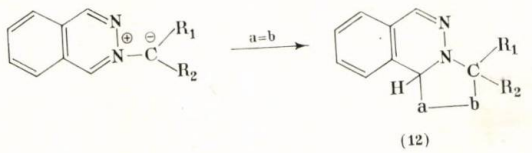
(10)

II. Adiția reactanților polari cu formare de combinații (11) substituite la inelul heteroaromatic [6,11]:



(11)

III. Reacții de cicloadiții, prin utilizarea reactanților dipolarofili nesaturați [11,12,13], ducînd la structuri azabiciclice (12):



(12)

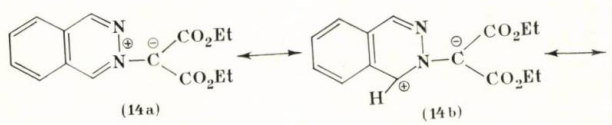
Reactivitatea ilidelor carbon—azot este condiționată de mai mulți factori, și anume:

a. Posibilitatea de participare în reacțiile de sinteză de tipul II și III a formei de rezonanță (13 b), cu deplasarea centrului de reacție nucleofil de la azot la carbonul vecin heterociclic:

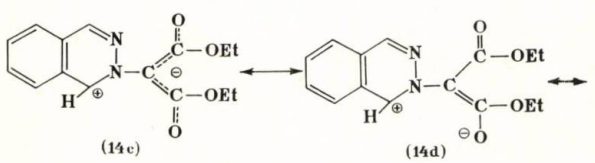
(13a) (13b)

Această proprietate depinde în mare măsură de natura componentei heterociclice.

b. Radicalii R_1 și R_2 legați covalent de carbanion nu trebuie să aibă volume moleculare mari, deoarece, datorită efectelor sterice atacul electrofil al reactantului va fi împiedicat, iar diminuarea densității electronice prin extinderea sarcinii, duce la o scădere a reactivității centrului anionic. De exemplu, în cazul ftalazinildicarbetoximetilidei (14 a) reacțiile de adiție 1,3-dipolare nu se produc, dar față de agenți dienofili puternici pot avea loc cicloadiții 1,5-dipolare [11], prin participarea oxanionului (14 d).



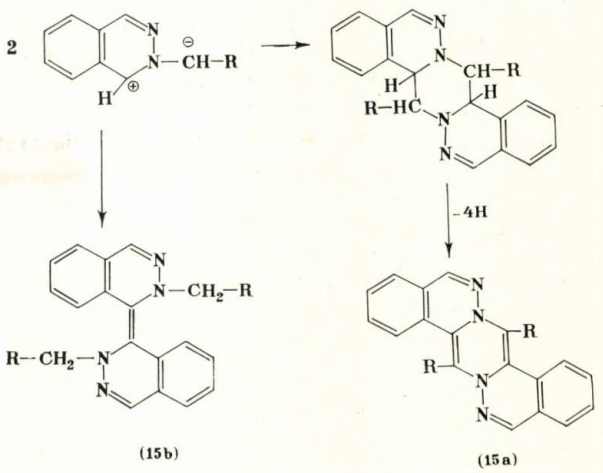
(14a) (14b)



(14c) (14d)

Rezultatele cele mai bune în toate tipurile de sinteze se obțin în cazul în care unul dintre radicalii atașați carbanionului este un atom de hidrogen.

c. Ilidele, în soluție de solvenți nepolari aprotici, trebuie să prezinte o anumită stabilitate. Reacțiile de dimerizare [12] care duc prin cicloadiție intermoleculară 1,3, la produși de structura (15 a) sau, prin intermediar carbenic, la (15 b):



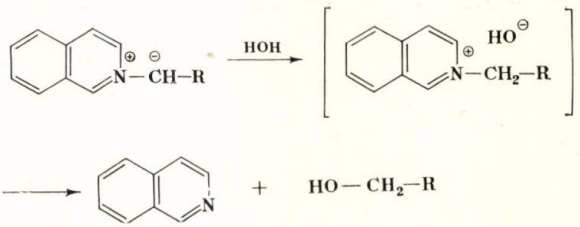
(15b) (15a)

trebuie să aibă o viteză suficient de redusă pentru a nu concura adiția reactanților utilizați în cazul sintezelor de tipurile I, II și III.

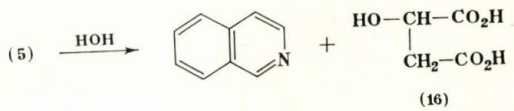
★

În general, ilidele carbon—azot pot fi privite ca reactanți energici; majoritatea reacțiilor la care participă se petrec în condiții experimentale blînde.

În cadrul tipului I de reacții se pot obține combinații organice ca hidroxi- și ceto-derivați a căror structură depinde de ilida de plecare și de reactantul utilizat. Prin hidroliza produșilor amfionici în mediu slab bazic se pot obține derivați hidroxilați ai componentei anionice:



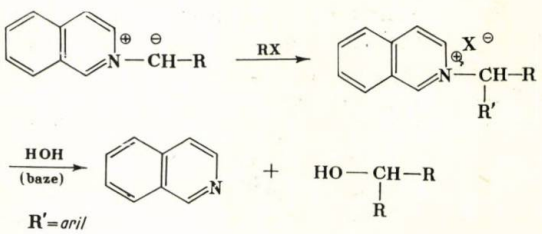
De exemplu:



(16)

După cum se observă, această reacție [14] poate fi utilizată ca o metodă comodă de hidratare a anhidridei maleice la acid malic (16).

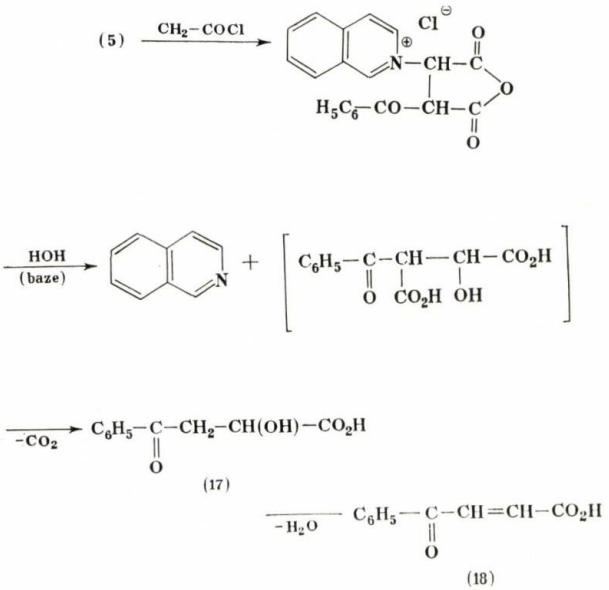
Pot fi utilizați în diferite scopuri preparative derivați halogenați cu halogen reactiv:



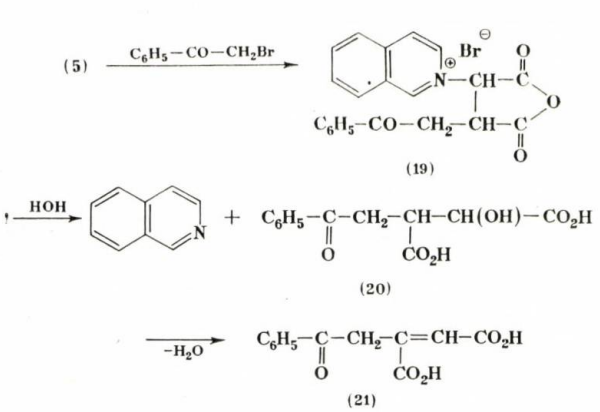
R'=*aril*

Domeniul de aplicabilitate a acestei metode de sinteză poate fi ilustrat prin următoarele două exemple:

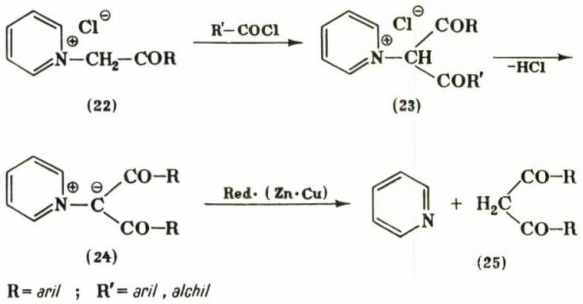
1. Prin adiția clorurii de benzoil la amfionul (5), urmată de scindare hidrolitică, se obține acidul α-hidroxi-β-benzoilpropionic (17) [10] care, prin eliminare de apă, duce la acidul β-benzoilacrilic (18). Metodele de sinteză obișnuite ale acestor produși sînt mult mai laborioase decît cea prezentată.



2. Amfionul (5) adiționează bromura de fenaci conducînd la bromura de cicloimoniu (19) care, supusă hidrolizei [10], pune în libertate acidul α-hidroxi-β-fenacilsuccinic (20), ce poate trece în acid fenacil-fumaric (21).

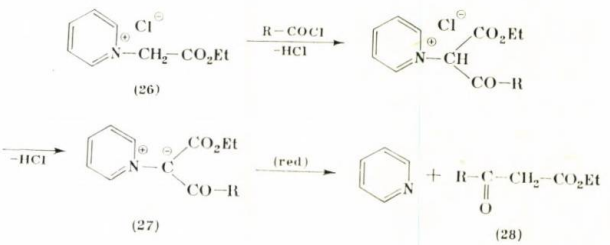


Ilidele carbon — azot pot suferi scindări reductive cu formare de esteri β-cetonici sau β-dicetone. Astfel, prin acilarea sării de cicloimoniu (22), care duce la produsul (23) și la eliminarea de hidracid, se obține ilida (24); aceasta supusă reducerii, formează β-dicetona (25) conform schemei [15]:

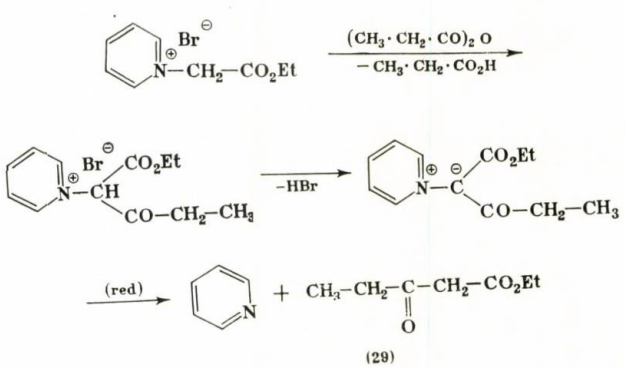


R = *aril* ; R' = *aril*, *alchil*

În mod analog, prin reducerea unei piridiniumacilcarbetoximetilide (27), care se obține prin acilarea sării de carbetoximetilpiridiniu (26) cu cloruri acide sau anhidride [16], se formează esteri β-cetonici (28):

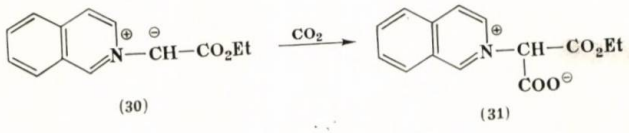


Pe această cale se pot obține diverși esteri β-cetonici, în care R poate fi aromatic sau alifatic de cele mai variate structuri. Metoda prezintă evidente avantaje, mai ales în situațiile în care reacția Cleisen de sinteză a esterilor β-cetonici duce la amestecuri de esteri. Ea poate fi utilizată, de exemplu, pentru obținerea esterului propionilacetic (29), produs greu accesibil pe alte căi de sinteză, inclusiv metoda Cleisen:



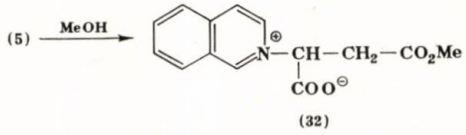
Unele ilide pot fixa bioxidul de carbon cu formare de acizi betainici stabili. Reacția nu este generală, dar se poate aplica în unele cazuri. Astfel, izo-

chinolinium-carbetoximetilida (30) absoarbe spontan CO_2 din atmosferă [8,13], ducînd la (31):



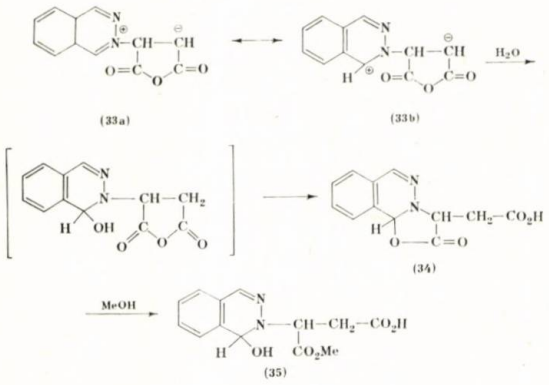
(30) (31)

De asemenea, o combinație de același tip (32), rezultă prin adiția de CH_3OH la amfionul (5) obținut din izochinolină și anhidridă maleică [7]:



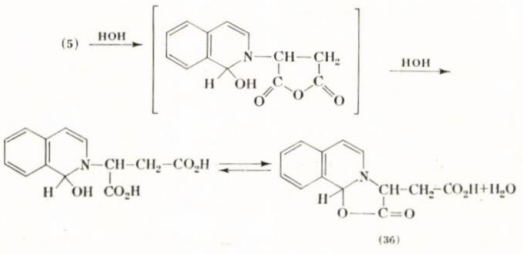
(32)

În sintezele de tipul II, adiția componentei nucleofile a reactantului are loc la heterociclu în poziția vecină atomului de azot cuaternizat. În acest caz trebuie menționat faptul că reacția devine posibilă datorită capacității de pozitivare a acestei poziții. Astfel, amfionul (33), prin adiție de apă [6] trece în lactona (34), care, cu CH_3OH formează derivatul (35):



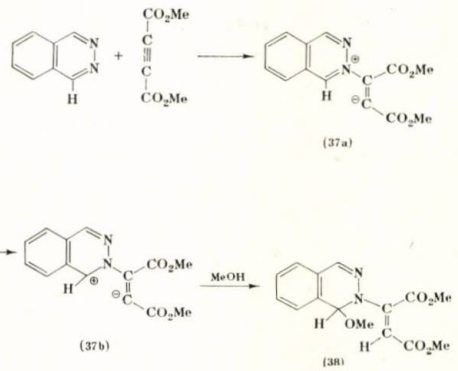
(33a) (33b) (34) (35)

Amfionul (5) prin adiția apei duce în final la un produs (36), care conține un ciclu γ-lactonic [7]:



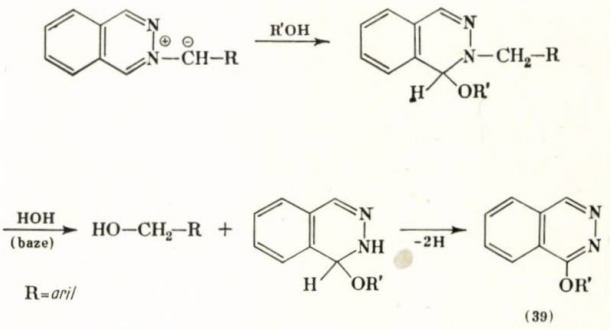
(36)

Metanolul, de asemenea se poate adiționa la unii produși amfionici (37), prin atacul nucleofil al anionului metoxi [17], cu formarea unui derivat ftalazinic 1-metoxilat (38):



(37a) (37b) (38)

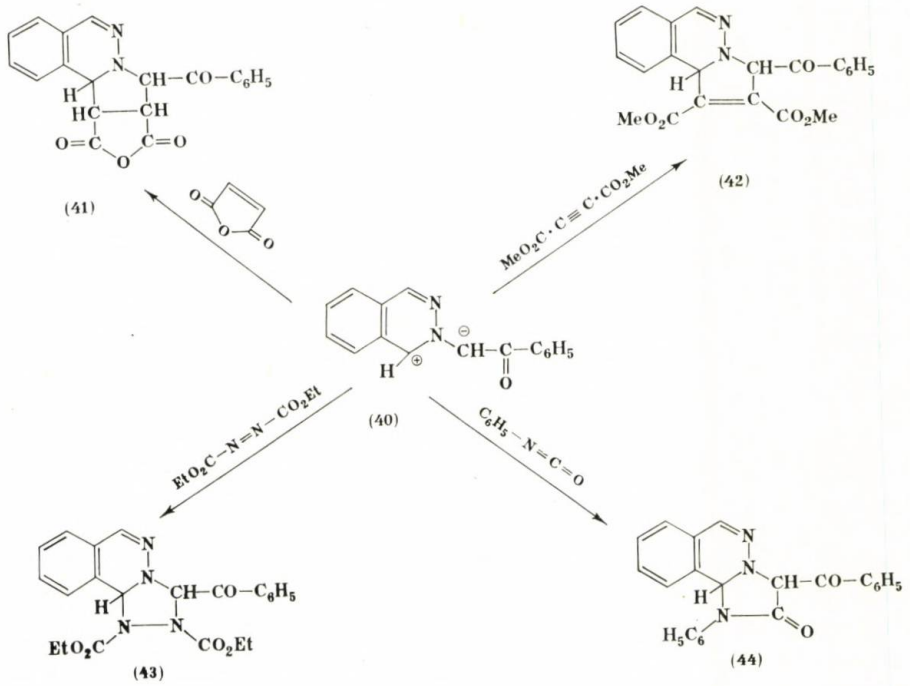
Prin reacții de acest tip se pot obține derivați substituiți ai unor heterocicli (39) ale căror ilide se pretează la adiții de acest tip:



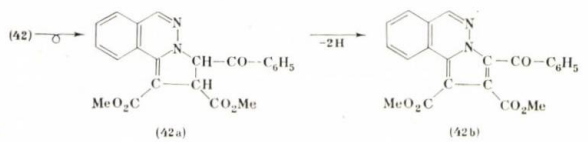
(39)

Reacțiile de cicloadiție 1,3, 1,4 și 1,5 dipolare formează un capitol important al sintezei de noi structuri heterociclice prin intermediul ilidelor carbon-azot. Reacțiile se efectuează fie cu ilida izolată, în cazul în care este suficient de stabilă, fie prin adăugarea reactantului dipolarofil în mediul în care ia naștere ilida. Astfel, dacă în soluția benzenică în care se formează ftalazinium-benzoilmetilida (40) se adaugă reactanți dipolarofili, ca anhidrida maleică-acetilendicarboxilatul de metil, azodicarboxilatul de etil sau izocianatul de fenil, prin reacții de cicloadiție 1,3-dipolară iau naștere noi produși (41), (42),

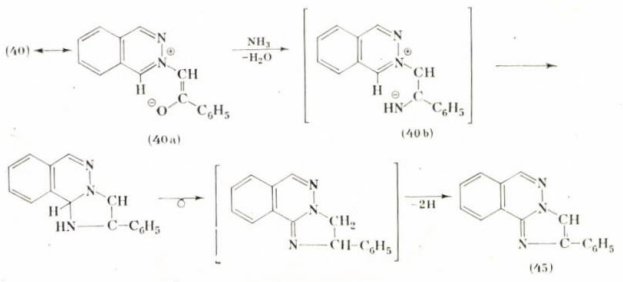
(43), (44), care conțin un inel de cinci atomi condensat în pozițiile 1,2 ale ciclului ftalazinic [12]:



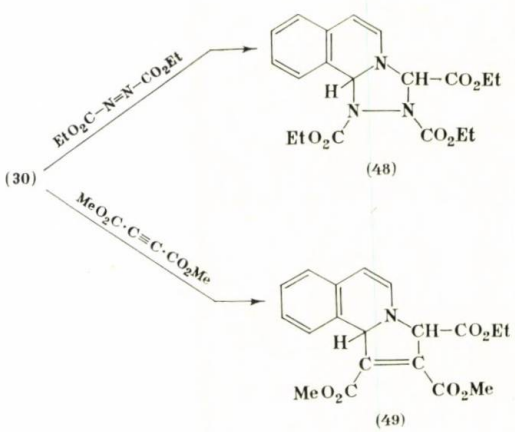
Unii dintre acești produși sînt capabili ca prin dehidrogenare să formeze inele pentaatomice cu caracter aromatic (42 b):



În unele cazuri se poate înlocui centrul anionic prin alt heteroatom și, în acest caz, prin ciclizare internă să se obțină o nouă structură azabiciclică. Astfel, dacă în mediul de reacție în care se formează ftalazinilbenzoilmetilida (40) se adaugă acetat de amoniu, se izolează combinația [12] ce conține un inel 1,3-diazolic (45):

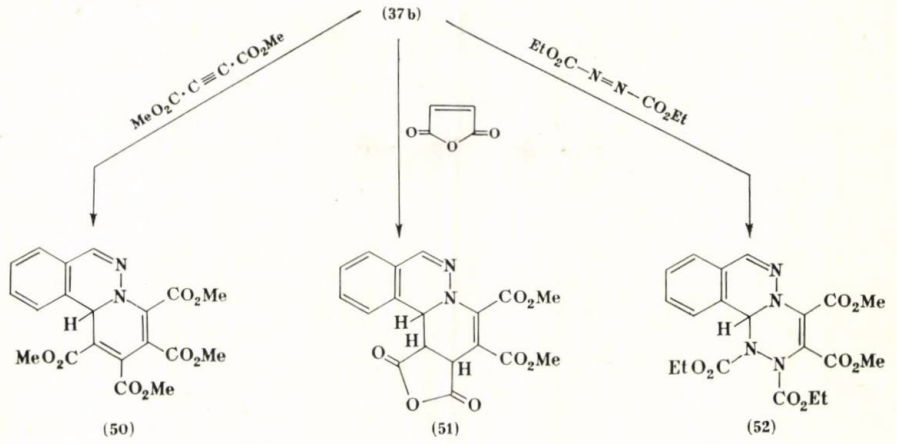


Izochinolinium-ilidele pot, de asemenea, să dea cicloadiții 1,3-dipolare cu diverși reactanți dipolarofili. De pildă, izochinoliniu-carbetoximetilida (30), proaspăt izolată, formează cu dienofile noi produși heterociclici [13], care conțin un inel de cinci atomi condensat în pozițiile 1,2 ale ciclului izochinolinic (48), (49):



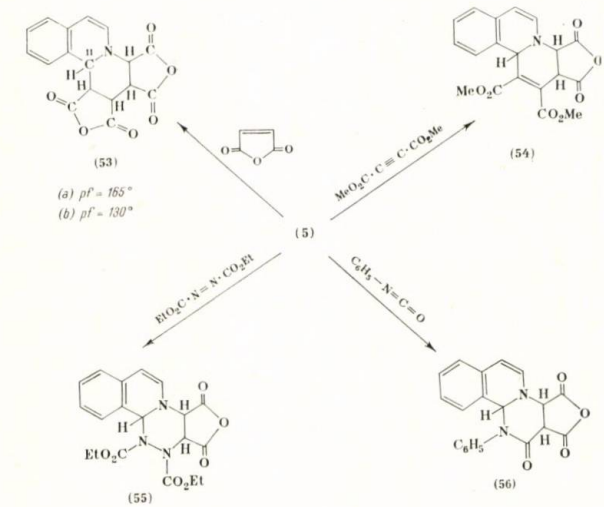
De asemenea au fost studiate și reacțiile de cicloadiție 1,4-dipolare, care duc la un inel de șase atomi condensat cu N-heterociclul de plecare. Astfel, prin cicloadiție la produsul amfionic (37), obținut din ftalazină și acetilendicarboxilat de metil, a

diverse dienofile [17], se pot obține noi combinații azaheterociclice (50), (51), (52) conform schemei:



Interesant este de menționat și condensarea izocianatului de fenil la amfionul (5). Pe lîngă produsul (56), în sinteză rezultă și un derivat de pirimidină [10]: N,N'-difenil-2,4-dioxo-5,6-dicarboxianhidrida-hexahidropirimidină (59):

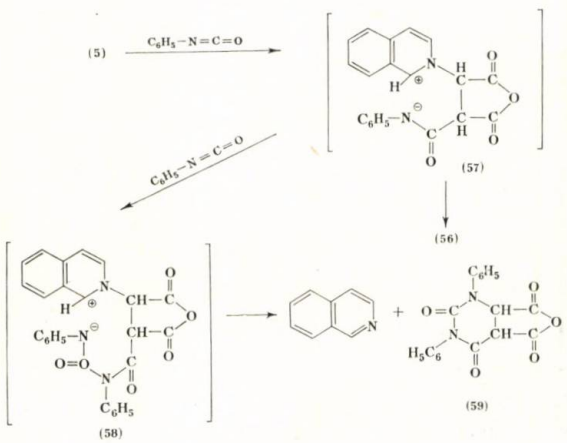
În mod analog, la amfionul (5) prin cicloadiții 1,4-dipolare [10] se pot obține noi structuri heterociclice (53), (54), (55) (56):

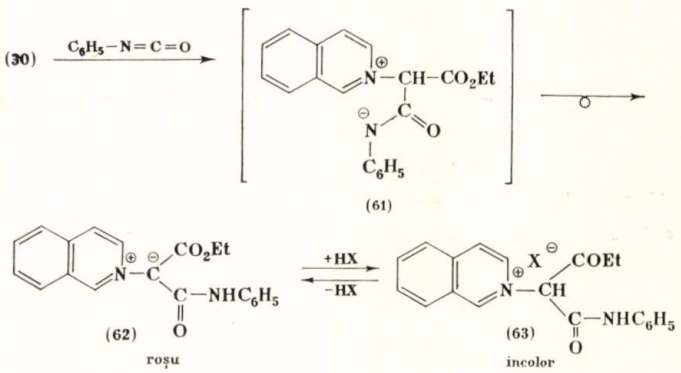


Apariția acestui derivat pirimidinic nu poate fi explicată decît dacă se admite că reacția de cicloadiție are loc în două etape consecutive și nu după un mecanism sincron. În prima etapă, prin atac electrofil al moleculei de izocianat de fenil asupra amfionului (5) se formează intermediarul dipolar (57) care poate duce fie la produsul (56) așteptat, fie prin adiția unei a doua molecule de izocianat, la amfionul (58), care se stabilizează prin eliminare de izochinolină, conducînd la derivatul hexahidropirimidinic (59).

În anumite cazuri, intermediarul amfionic obținut în prima treaptă a reacției de adiție poate fi izolat sub forma unui produs stabil [13]. Acest proces se observă în cazul adiției izocianatului de fenil la izochinolinium-carbetoximetilida (30), urmată de transpunerea unui proton care duce la ilida (62).

În cazul produsului (53) se obțin doi izomer (a) și (b) diferiți conformațional prin orientarea atomului de hidrogen din poziția 11 Hb.

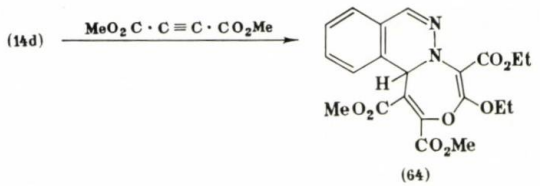




Această ilidă foarte stabilă, colorată în roșu intens, prezintă bune însușiri de indicator. În mediu acid formează sarea (63) incoloră, iar *p*H-ul de virare este cuprins între 4,8 și 5,2.

Cicloadițiile 1,5-dipolare sînt mai rar întîlnite. Formarea unui dipol 1,5 este dictată de o anumită structură a ilidei inițiale, precum și de reactivitatea

agentului dipolarofil utilizat. Un exemplu în acest sens îl constituie cicloadiția acetilendicarboxilatului de metil [11] la ftalazinium-dicarbetoximetilida (14 d):



(64)

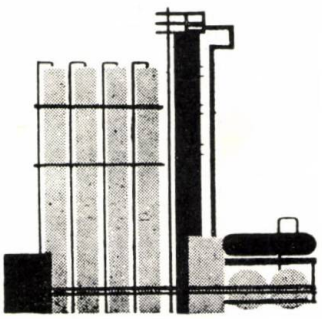
Sarcina anionică a acestei ilide (14 a) trebuie considerată ca extinsă asupra unui ansamblu de cinci atomi (14 c). Datorită împiedicării sterice, reactantul dienofilic nu poate ataca atomul central al acestui sistem extins. În consecință, atacul se produce asupra atomului de oxigen, rezultînd ca produs final compusul (64), care conține un ciclu oxazepinic. Numai agenții dienofili foarte reactivi, cu marcată tendință electrofilă — și acesta este cazul acetilendicarboxilatului de metil — pot da asemenea reacții de cicloadiție 1,5-dipolară.

Chimia ilidelor carbon—azot este un capitol modern al chimiei organice, în plină dezvoltare, prezentînd numeroase aspecte de ordin teoretic. Aceste aspecte nu au format obiectivul expunerii autorului care s-a limitat la prezentarea cîtorva metode de sinteză avînd ca produs de plecare ilidele carbon—azot. Noi căi de sinteză care pot fi imaginate, bazate pe reactivitatea acestor ilide, deschid interesante perspective de viitor chimiei organice preparative.

Cea mai mare parte a materialului prezentat în această expunere îl constituie rezultatele cercetărilor efectuate la Catedra de chimie organică a Universității «Al. I. Cuza» din Iași.

Bibliografie

1. G. Wittig și G. Felletschin, Ann., **555**, 1944, p. 133.
2. A. W. Johnson, J. Org. Chem., **24**, 1959, p. 282; **25**, 1960, p. 183.
3. W. E. Doering, L. C. Levy și K. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 509, 514.
4. R. Huisgen, Proc. Chem. Soc. (London) 1961, p. 357.
5. F. Kröhnke, Ber. dt. chem. Ges., **68**, 1935, p. 1 177.
6. I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, A. Caraculacu și A. Sauciuc, Rev. Roum. Chim. **12**, 1967, p. 109.
7. E. Rucinschi, A. Caraculacu, I. Gabe și I. Zugrăvescu, Rev. Roum. Chim. **13**, 1968, p. 637.
8. I. Zugrăvescu, E. Rucinschi și G. Surpățeanu, Tetrahedron Lett. **12**, 1970, p. 941.
9. M. Caproșu, M. Petrovanu și I. Zugrăvescu, Rev. Roum. Chim., **15**, 1970, p. 619.
10. E. Rucinschi, I. Gabe și I. Zugrăvescu, An. St. Univ. Iași, s. I. c. T. **XVI**, **49**, 1970.
11. M. Petrovanu, A. Sauciuc și I. Zugrăvescu, An. șt. Univ. Iași. s. I. c., T. XVI, **65**, 1970.
12. M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Gabe și I. Zugrăvescu, Rev. Roum. Chim., **14**, 1969, p. 1 153.
13. I. Zugrăvescu, E. Rucinschi și G. Surpățeanu, An. st. Univ. Iași, s. I. c., T. **XVI**, **41**, 1970.
14. E. Rucinschi, I. Gabe și I. Zugrăvescu, An. șt. Univ. Iași, s. I. c., T. XVI, **57**, 1970.
15. J. W. Cornforth, R. Gigg. și M. S. Tute, Aust. J. Chem., **20**, 1967, p. 2 479.
16. C. A. Henrick, E. Ritchie și W. C. Taylor, Aust. J. Chem., **20**, 1967, p. 2 455.
17. M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Gabe și I. Zugrăvescu, Rev. Roum. Chim., **13**, 1968, p. 513.

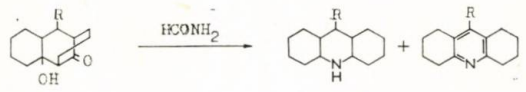


N. Bărbulescu, F. Potmischil şi D. Römer

OBŢINEREA ŞI STUDIUL HIDROACRIDINELOR. IX

Sinteza, conformaţia şi configuraţia stereoizomerilor α, β şi γ ai 9-metilperhidroacridinei

Prin acţiunea formamidei asupra compuşilor din seria 3,4-ciclohexano-biciclo [3, 3, 1] nonanol-4-on-9 (**I**) rezultă compuşi hidroacridinici:



I II III

Pe această cale, Tilicenko şi colaboratorii [1], au obţinut un amestec de perhidroacridină (**II**) şi *sim*-octahidroacridină (**III**), pentru R = H şi exclusiv perhidroacridină, pentru R = C_6H_5 [2] şi R = 2-furil [3]. Deşi perhidroacridina poate prezenta mai mulţi stereoizomeri, în lucrările citate nu s-a izolat decît unul singur.

Efectuînd această reacţie cu 2-metil-3,4-ciclohexano-biciclo [3, 3, 1] nonanol-4-on-9 (**I**, R = CH_3), în prezenţa acidului formic, autorii prezentului articol au obţinut un amestec de trei 9-metil-perhidroacridine stereoizomere (**IIa**, **IIb** şi **IIc**, R = CH_3) şi 9-metil-*sim*-octahidroacridină (**III**, R = CH_3). Din spectrele de RMN ale celor trei 9-metil-perhidroacridine şi ale unor derivaţi N-substituiţi ai acestora, rezultă că ele sînt homologii perhidroacridinelor α *(trans-sin-trans)*, β *(trans-anti-cis)* şi γ *(cis-sin-trans)* [4].

Separarea perhidroacridinelor de octahidroacridină s-a făcut prin distilare fracţionată în vid, după care cei trei stereoizomeri au putut fi separaţi prin cristalizarea fracţionată a clorhidraţilor lor. Constantele fizice ale celor trei stereoizomeri sînt date în tabela 1.

Proporţia dintre cele trei 9-metil-perhidroacridine a fost aproximativ următoarea:

9-metil-α-perhidroacridină circa 50%;
9-metil-β-perhidroacridină circa 20%;
9-metil-γ-perhidroacridină circa 30%.

Interpretarea spectrelor

Dacă pentru perhidroacridinele α, β şi γ nesubstituite stabilirea conformaţiei şi a configuraţiei prin RMN s-a putut face uşor, pe baza deplasărilor chimice şi a multiplicităţii semnalelor celor doi protoni terţiari vecini cu atomul de azot, (H^{4a} şi H^{10a}) [6, 7], acest lucru nu mai este atît de simplu pentru toate cele trei 9-metil-perhidroacridine; deosebirea izomerilor β şi γ este posibilă numai luînd în considerare şi spectrele unor derivaţi N-substituiţi ai acestora.

9-metil-α-perhidroacridina

În spectrul 9-metil-perhidroacridinei solide (**IIb**) — provenită din clorhidratul cu solubilitatea medie — semnalele protonilor H^{4a} şi H^{10a} nu se detaşează de semnalele celorlalţi protoni ai moleculei; multipletul lor comun este cuprins între 2,4 şi 0,5 δ (CCl_4, TMS intern). Faptul că nu există nici un semnal deplasat peste 2,4 δ este însă suficient pentru ca, prin comparaţie cu spectrele perhidroacridinelor nesubstituite, acestui izomer să i se poată atribui cu certitudine configuraţia *trans-sin-trans*.

Tabela 1

CONSTANTELE FIZICE CARACTERISTICE ALE 9-METIL-PERHIDROACRIDINELOR IIa, IIb şi IIc *

9-metilperhidroacridina	t.t., °C	t.f., °C/mmHg	n_D^{20}	d_4^{20}	Picrat t.t., °C	Clorhidrat t.t., °C
IIa (β): din clorhidratul cel mai greu solubil	—	134/0,8	1,5125	0,9801	194—195	320 (sublim.)
IIb (α): din clorhidratul cu solubilitatea medie	59—60	—	—	—	218—220	266—274
IIc (γ): din clorhidratul cel mai uşor solubil	—	109/0,17	1,5087	0,9681	186—187	210—215

* Două dintre acestea, una lichidă şi cea solidă, au fost obţinute de către Tilicenko şi colab., [5]. Autorii au considerat-o însă pe cea lichidă ca fiind izomerul α, iar pe cea solidă ca fiind izomerul β.

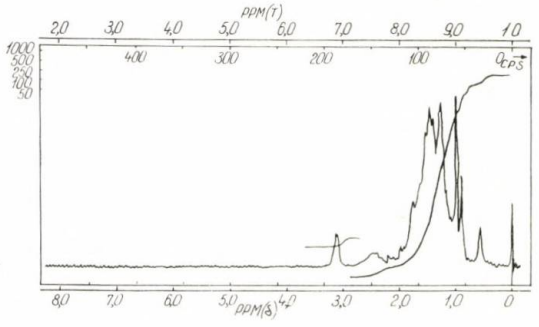


Fig. 1. Spectrul de R.M.N. al 9-metilperhidroacridinei **IIa** (9-metil-β-perhidroacridina), în CCl_4 cu TMS intern.

Semnalul protonului NH, de asemenea, nu este observabil.

9-metil-β-perhidroacridina și *9-metil-γ-perhidroacridina*

În mod neașteptat, ambele 9-metil-perhidroacridine lichide prezintă — ca semnale ale protonilor H^{4a} și H^{10a} — cîte un singlet și un multiplet, ca și β-perhidroacridina nesubstituită [6]:

— în spectrul celei provenite din clorhidratul cel mai greu solubil (**IIa**), singletul este situat la 3,10 δ, iar multipletul este centrat la 2,44 δ (fig. 1);

— în spectrul celei provenite din clorhidratul cel mai ușor solubil (**IIc**), singletul este situat la 2,85 δ, iar multipletul — care se suprapune parțial cu semnalele restului protonilor — este centrat la ~ 2,12 δ (fig. 2).

În primă instanță, s-ar putea considera că ambii izomeri ar avea configurația *trans-anti-cis* a β-perhidroacridinei, deosebirea dintre ei constînd în orientarea diferită — ecuatorială și axială — a radicalului metil. Această interpretare comodă trebuie însă abandonată în urma comparării spectrelor derivaților N-formilați ai celor doi stereoizomeri deoarece:

— în spectrul derivatului N-formilat al izomerului **IIa** se disting, pe lîngă singletul protonului N — CHO de la 8,06 δ, trei semnale corespunzînd cîte unui proton: un multiplet centrat la ~ 3,63 δ, suprapus parțial cu un triplet ($J \cong 10$ cps) centrat la 3,35 δ, și un dublet centrat la 2,55 δ;

— în spectrul derivatului N-formilat al izomerului **IIc**, în afară de singletul protonului N — CHO de la 8,05 δ, se disting numai două multiplete, centrate la 3,54 δ și, respectiv, la 2,91 δ, corespunzînd cîte unui proton (tabela 2).

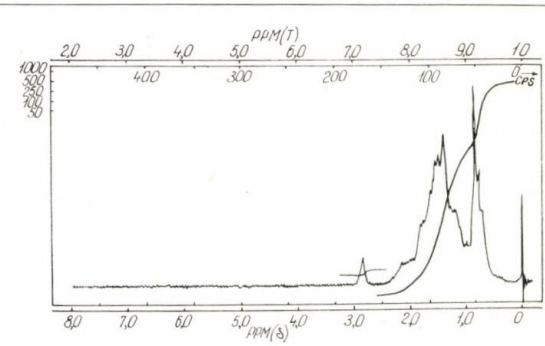
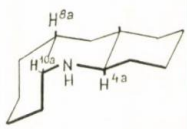
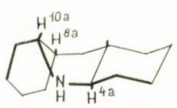


Fig. 2. Spectrul de R.M.N. al 9-metilperhidroacridinei **IIc** (9-metil-γ-perhidroacridina), în CCl_4 cu TMS intern.

Deosebirea dintre spectrele derivaților N-formilați este suficient de pronunțată, astfel încît este foarte puțin probabil ca ea să poată proveni numai din orientarea diferită a radicalului metil din poziția 9 și, prin urmare, este preferabil să se admită că cele două 9-metil-perhidroacridine lichide se deosebesc prin configurația scheletului perhidroacridinic.* Este evident că una dintre ele este izomerul **β**; pentru a deduce configurația celeilalte, trebuie stabilit care izomer poate avea — în anumite împrejurări — un spectru asemănător cu cel al izomerului **β**. Analizînd cei șase stereoizomeri teoretic posibili ai perhidroacridinei [8], rezultă că numai izomerul **γ** *(cis-sin-trans)* ar mai putea avea ca semnale ale protonilor H^{4a} și H^{10a} un multiplet deplasat sub 2,5 δ și, respectiv, un singlet deplasat în apropiere de 3 δ, în situația în care ar avea joncțiunea *cis* inversată în raport cu „starea fundamentală"** — situație care presupune conformația *„baie torsionată"* a ciclului piperidinic:



„Starea fundamentală" a γ-perhidroacridinei.



Starea cu joncțiunea *„cis"* inversată.

— în „starea fundamentală", protonului H^{4a} (axial atît pe inelul ciclohexanic, cît și pe cel piperidinic) îi corespunde un multiplet complicat, iar protonului H^{10a} (axial pe inelul ciclohexanic, dar ecuatorial pe cel piperidinic) îi corespunde un dublet de tripleți, ca urmare a cuplajului *trans*-diaxial cu protonul axial de la C^5 și a celor două cuplaje axial-ecuatoriale, cu protonul ecuatorial de la C^5 și cu protonul H^{8a} [7];

— în starea cu joncțiunea *„cis"* inversată, configurația și deci și multiplicitatea semnalului protonului H^{4a} rămîne aceeași ca și în „starea fundamentală"; H^{10a} însă (care devine ecuatorial pe inelul ciclohexanic și *„flagpole"* pe cel piperidinic) va participa numai la cuplaje axial-ecuatoriale și ecuatorial-ecuatoriale, corespunzîndu-i un singlet lățit, de forma celor prezente în cele două spectre observate (fig. 1 și 2).

Pe baza spectrelor celor două 9-metil-perhidroacridine ar fi foarte dificil de precizat care anume este

---

* Acest punct de vedere mai este sprijinit și de considerentul că este de așteptat ca separarea a doi izomeri ce s-ar deosebi numai prin configurația radicalului 9-metil să fie mult mai dificilă decît a fost separarea acestora.

** Prin termenul „starea fundamentală" autorii intenționează să definească conformația și configurația pe care o are γ-perhidroacridina nesubstituită [7].

Tabela 2

SEMNALELE DE R.M.N. (în CCl_4, TMS int.) DIN DOMENIUL 2—5 δ ALE DERIVAȚILOR N-FORMILAȚI AI 9-METIL-PERHIDROACRIDINELOR IIa ȘI IIc ȘI ALE NITROZAMINEI 9-METIL-PERHIDROACRIDINEI IIa, COMPARATIV CU SEMNALELE DERIVAȚILOR SIMILARI AI β — ȘI γ-PERHIDROACRIDINEI NESUBSTITUITE*

Derivat	Stereoizomerul	Semnale de R.M.N. (δp.p.m.)		
N-formil	β-perhidroacridina	3,75: multiplet (1H)	3,15: multiplet (1H)	2,53: dublet de multipleți (1H)
	9-metilperhidroacridina **IIa**	3,63: multiplet (1H)	3,35: triplet de multipleți (1H)	2,55: dublet de multipleți (1H)
	γ-perhidroacridina	4,53: dublet de multipleți (1H)	2,91: multiplet (1H)	—
	9-metilperhidroacridina **IIc**	3,54: multiplet (1H)	2,91: multiplet (1H)	—
N-nitrozo	β-perhidroacridina	4,28: dublet de multipleți (1H)	3,68: multiplet (1H)	2,90: multiplet (1H)
	9-metilperhidroacridina **IIa**	4,46: multiplet (1H)	3,81: multiplet (1H)	2,92: multiplet (1H)
	γ-perhidroacridina	5,06: dublet de multipleți (1H)	3,37: multiplet (1H)	2,53: dublet de multipleți (1H)

* Spectrele derivaților N-formilați și N-nitrozați ai β- și γ—perhidroacridinei au fost analizate amănunțit într-o lucrare anterioară [9]; semnalelor corespondente din spectrele derivaților similari ai 9-metilperhidroacridinelor IIa și IIc le revin aceleași atribuiri.

izomerul **β** și care izomerul **γ**. Acest lucru este însă posibil prin compararea spectrelor derivaților lor N-formilați și a nitrozaminei izomerului **IIa** cu spectrele derivaților similari ai **β-** și **γ**-perhidroacridinei nesubstituite, în zona caracteristică 2—5 δ (tabela 2, fig. 3 și 4).

Similitudinile evidente nu lasă nici o îndoială asupra faptului că 9-metilperhidroacridina **IIa** este izomerul **β**, iar **IIc** este izomerul **γ**.

S-au arătat deja deplasările chimice neobișnuit de mici ale protonilor NH la β- și γ-perhidroacridina nesubstituită: 0,57 δ și, respectiv, 0,88 δ [6, 7]. Desigur, nici faptul că semnalele protonilor NH (dovedite ca atare prin deuterare) sînt deplasate la 9-metilperhidroacridinele **IIa** și **IIc** la 0,55 δ (singlet distinct — fig. 1) și respectiv la ∼ 0,73 δ (umărul de pe dubletul protonilor metilici — fig. 2) nu este o simplă coincidență, ci încă un argument în sprijinul atribuirilor făcute.

Conformația anormală a 9-metil-γ-perhidroacridinei se poate explica prin împiedicare sterică. O examinare cu ajutorul modelelor Stuart-Briegleb relevă, la „starea fundamentală" o anumită împiedicare a grupei 9-metil (atît în poziție ecuatorială, cît și în cea axială), pe cînd în starea cu joncțiunea *cis* inversată, o grupă metil orientată *boat-ecuatorial* are libertate deplină de a se roti.

Partea experimentală

Spectrele de R.M.N. au fost înregistrate cu un aparat Varian A-60A*, iar spectrele I.R. cu un aparat UR-20.

Temperaturile de topire de pînă la 100°C s-au determinat cu un microscop Boëtius, iar cele de peste 100°C s-au determinat în capilară. Toate temperaturile de topire sînt necorectate.

2-*Metil*-3,4-*ciclohexano-biciclo*[3,3,1]*nonanol*-4-*on*-9 (**I**, R = CH_3) s-a obținut prin condensarea acetaldehidei cu ciclohexanona, modul de lucru fiind descris deja într-o lucrare anterioară [10].

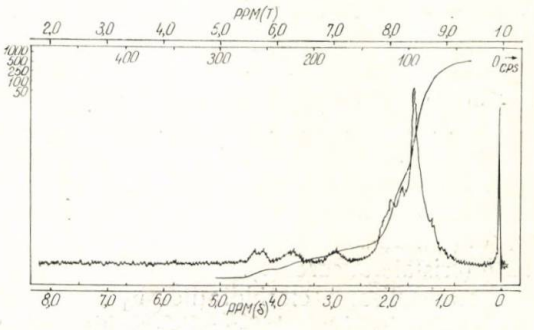


Fig. 3. Spectrul de R.M.N. al N-nitrozo-β-perhidroacridinei, în CCl_4 cu TMS intern.

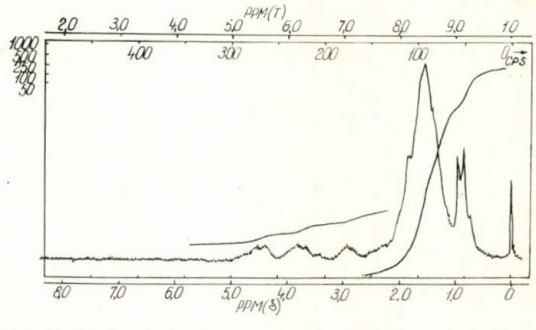


Fig. 4. Spectrul de R.M.N. al nitrozaminei 9-metil-perhidroacridinei **IIa** (N-nitrozo-9-metil-β-perhidroacridina), în CCl_4 cu TMS intern.

* Spectrele au fost înregistrate de fizicianul F. Chiraleu, cercetător la Centrul de chimie organică al Academiei R.S.R.

Tabela 3

Compusul	R_f^*	Proporția aproximativă în fracțiunile de distilare		
		A	B	C
9-metilperhidroacridină (**IIa, IIb** și **IIc**)	0,0128	foarte multă	multă	foarte puțină
9-metil-*sim*-octahidroacridină (**III**)	0,346	foarte puțină	puțină	foarte multă

* Condițiile de lucru: adsorbant Silikagel G activat la temperatura camerei, eluant metanol — apă (3:1), frontul la 80 mm. În aceste condiții nu a avut loc separarea celor trei stereoizomeri ai 9-metilperhidroacridinei.

9-*Metil-α-perhidroacridina* (**IIb**, R = CH_3), 9-*metil-β-perhidroacridina* (**IIa**, R = CH_3) și 9-*metil-γ-perhidroacridina* (**IIc**, R = CH_3). Un amestec de 222 g (1 mol) cetol (**I**, R = CH_3), 500 ml (circa 12 moli) formamidă și 50 ml (circa 1 mol) acid formic de concentrație 80% s-a încălzit pe baia de ulei la 165 ± 5°C, pînă a încetat să se degajeze bioxid de carbon. După răcire, amestecul de reacție s-a tratat cu 1 500 ml soluție apoasă 40% de hidroxid de sodiu și s-a refluxat pînă cînd nu s-a mai degajat amoniac. După răcire s-a extras stratul organic cu eter, s-a uscat soluția eterică pe $MgSO_4$ și s-a îndepărtat eterul. Reziduul (212 g) s-a fracționat în vid, obținîndu-se următoarele fracțiuni:

A la 127—128°C/1,2 mm Hg: 133,5 g;
B la 123—124°C/1 mm Hg: 24,5 g;
C la 114—160°C/0,7 mm Hg: 47,0 g;
Reziduu: 5,5 g.

Cele trei fracțiuni s-au examinat cromatografic în strat subțire, rezultatul fiind expus în tabela 3. Fracțiunile A și B unite s-au dizolvat în 280 ml metanol și s-au tratat cu acid clorhidric concentrat, pînă la reacție slab acidă. Prin evaporarea alcoolului s-au separat două fracțiuni de clorhidrați cristalizați, F_1: 73 g (t.t. 210°C) și F_2: 40 g (t.t. 65—85°C) și un reziduu siropos. Reziduul s-a alcalinizat, aminele eliberate s-au extras cu eter, soluția eterică s-a uscat pe $MgSO_4$ și apoi s-a saturat cu acid clorhidric gazos, obținîndu-se a treia fracțiune de clorhidrați, F_3: 53 g (cristale unsuroase).

Prin recristalizarea clorhidraților F_1 din metanol, s-au separat 5 g clorhidrat de 9-metil-β-perhidroacridină și 21 g clorhidrat de 9-metil-α-perhidroacridină, în stare pură. Clorhidratul izomerului β s-a introdus într-un balon de antrenare, s-a tratat cu un exces de hidroxid de sodiu apos și s-a antrenat amina cu vapori de apă. După alcalinizarea antrenatului s-a extras amina cu eter, s-a uscat soluția eterică pe sulfat de magneziu și s-a evaporat eterul, obținîndu-se 4 g (randament 2%) 9-metil-β-perhidroacridină brută. Aceasta a distilat unitar, la 134°C/0,81 mm Hg, dînd 3,1 g ulei incolor cu $n_D^{20} = 1{,}5125$, $d_4^{20} = 0{,}9801$. $RM_{găsit}$: 63,53; $RM_{calc.}$: 63,85.

$C_{14}H_{25}N$ (207,3) N calculat 6,75%, N găsit 6,81%.

Picrat: t.t. 194—195°C (metanol).

Cu clorhidratul 9-metil-α-perhidroacridinei s-a procedat ca în cazul precedent. Amina antrenată s-a solidificat, obținîndu-se după filtrare 17,6 g (randament 8%) cristale incolore care, după două recristalizări din etanol, au avut t.t. 59—60°C.

$C_{14}H_{25}N$ (207,3) N calculat 6,75%, N găsit 7,13%.

Picrat: t.t. 218—220°C (metanol).

Fracțiunea de clorhidrați F_2 s-a dovedit a fi compusă în cea mai mare parte tot din clorhidrat de 9-metil-α-perhidroacridină.

Prin recristalizarea fracțiunii F_3 din tetraclorură de carbon s-au separat 15 g clorhidrat de 9-metil-γ-perhidroacridină pur. Acesta s-a dizolvat în apă, soluția s-a alcalinizat și s-a extras amina cu eter, obținîndu-se 12,7 g (randament 6%) lichid uleios. Acesta a distilat unitar, la 109°C/0,17 mm Hg, dînd 11 g ulei incolor mobil, cu $n_D^{20} = 1{,}5087$, $d_4^{20} = 0{,}9681$, $RM_{găsit}$: 63,91, $RM_{calc.}$: 63,85.

$C_{14}H_{25}N$ (207,3) N calculat 6,75%, N găsit 7,21%.

Picrat: t.t. 186—187°C (metanol)

Derivații N-formilați ai 9-metil-α-, β- și γ-perhidroacridinei s-au obținut prin formilarea perhidroacridinelor respective cu un amestec de acid formic și anhidridă acetică, conform procedurii aplicate pentru formilarea perhidroacridinelor nesubstituite [8].

N-Formil-9-metil-α-perhidroacridina. Produsul brut, cu t.t. 88—89°C, s-a obținut cu randament cantitativ. După o recristalizare din metanol—apă, t.t. 89,5—90°C.

I.R. (KBr): 1 682 cm^{-1} (amidă I).

$C_{15}H_{25}NO$ (235,3) N calculat 5,95%, N găsit 6,01%.

N-Formil-9-metil-β-perhidroacridina. Produsul brut, cu t.t. 75—76°C, s-a obținut cu randament cantitativ. După o recristalizare din metanol—apă, t.t. 76—76,5°C.

I.R. (KBr): 1 673 cm^{-1} (amidă I).

$C_{15}H_{25}NO$ (235,3) N calculat 5,95%, N găsit 6,03%.

N-Formil-9-metil-γ-perhidroacridina. Din 0,568 g **IIc** s-au obținut 0,525 g (randament 81%) derivat formilat cu t.t. 50—51°C. După recristalizare din metanol—apă, temperatura de topire a rămas aceeași.

I.R. (KBr): 1 680 cm^{-1} (amidă I).

$C_{15}H_{25}NO$ (235,3) N calculat 5,95%, N găsit 6,07%.

Nitrozaminele 9-metil-α-, β- și γ-perhidroacridinei s-au obținut prin nitrozarea cu azotit de sodiu a perhidroacridinelor respective, dizolvate în acid acetic apos, conform procedurii aplicate pentru nitrozarea perhidroacridinelor nesubstituite [11].

N-nitrozo-9-metil-α-perhidroacridina. Din 1 g **IIb** s-au obținut 1,084 g (randament 95%) nitrozamină cristalizată, cu t.t. 87°C. După recristalizare din acetonă — apă, temperatura de topire a rămas aceeași.

I.R. (KBr): 1 449 cm^{-1} (R_2N — NO dimer), avînd două vîrfuri, la 1 442 și, respectiv, la 1 457 cm^{-1}.

$C_{14}H_{24}N_2O$ (236,3) N calculat 11,85%, N găsit 12,43%.

N-Nitrozo-9-metil-β-perhidroacridina. Din 0,5 g **IIa** s-a obținut un produs inițial uleios, care a cristalizat în timp de o săptămînă, dînd 0,51 g (randament 89%) cristale brute cu t.t. 47—48°C. După o recristalizare din acetonă — apă t.t. 47,5—48°C.

I.R. (KBr): 1 447 cm^{-1}; (R_2N — NO dimer), avînd două vîrfuri, la 1 435 și, respectiv, la 1 456 cm^{-1}.

$C_{14}H_{24}N_2O$ (236,3) N calculat 11,85%, N găsit 12,62%.

N-Nitrozo-9-metil-γ-perhidroacridina. S-a obținut sub forma unui ulei galben, care nu a cristalizat în curs de cîteva săptămîni. Datorită cantității prea mici nu a putut fi purificat și caracterizat.

Bibliografie

1. Tilicenko, M. N. și Visoțkii, V. I. În: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **119**, 1958, p. 1 162.
2. Tilicenko, M. N. și Harcenko, V. G. În: Zhur. obshch. Khim., **29**, 1959, p. 2 370.
3. Tilicenko, M. N. și Harcenko, V. G. În: Zhur. obshch. Khim., **30**, 1960, p. 2 283.
4. Masamune, T., Ohno, M., Takemura, K. și Ohuchi, S. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1968, p. 2 458.
5. Tilicenko, M. N., Abramova, M. A. și Egorova, M. E. În: Izv. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., **3**, 1960, p. 130; Chem. Abstr. **54**, 1960, p. 17.397c.
6. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Tetrahedron Letters London **1969**, p. 2 309.
7. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Tetrahedron Letters [London] **1969**, p. 5 275.
8. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Rev. chim., București, 21. nr. 7, 1970, p. 385.
9. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Rev. chim. București, 21, nr. 8, 1970, p. 451.
10. Bărbulescu, N. În: Analele Univ. București, Seria Șt. Naturii, **1957**, p. 101.
11. Bărbulescu, N. și Potmischil, F. În: Rev. Roumaine Chim., **14**, 1969, p. 1 427.

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1971

LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariție lunară)
REVISTA DE CHIMIE ANALITICĂ	Lei 100 (apariție trimestrială)
PETROL ȘI GAZE	Lei 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int.176 în contul de virament nr. 64.03.01.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I.

Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. Lei 30.

★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

G. Balica: **Unele erori la dozarea bioxidului de sulf în aer, după metoda West şi Gaeke**

Avînd în vedere poluarea atmosferei cu bioxid de sulf provenit, de exemplu, din arderea cărbunilor de pămînt la termocentrale, se pune problema dozării acestuia în atmosferă.

Literatura de specialitate menţionează printre metodele curente de analiză a bioxidului de sulf, metoda lui West şi a lui Gaeke [1–3]. Principiul acestei metode constă, în esenţă, în aceea că bioxidul de sulf formează cu soluţia acidă de *p*-rozanilină, în prezenţa aldehidei formice, un compus roşu-violaceu, adecvat determinărilor fotocolorimetrice. Potrivit acestei metode, recoltarea probelor se face cu o soluţie de tetracloromercuriat de sodiu, $Na_2[HgCl_4]$. În cazul în care atmosfera este poluată cu alţi compuşi, ca, de exemplu amoniac, prin recoltarea probelor cu tetracloromercuriatul disodic, alături de bioxidul de sulf se absoarbe şi amoniacul, cu formare de compuşi amidomercurici [4], conform reacţiei:

$$HgCl_2 + 2NH_4OH = HgClNH_2 + NH_4Cl + 2H_2O,$$

ceea ce determină erori la citirile spectrofotometrice.

Pentru verificare, a fost studiată spectrofotometric (la un aparat Specool, la 560 mμ) influenţa amoniacului asupra soluţiei de tetracloromercuriat de sodiu. Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 1.

Se constată că prin creşterea cantităţii de amoniac, extincţia creşte, iar la 0,001695 mg amoniac la 15 ml $Na_2[HgCl_4]$ nu se mai pot face citiri la spectrofotometru, deoarece se obţine o opalescenţă puternică, datorită clorurii amidomercurice, $HgClNH_2$.

În continuare s-a studiat spectrofotometric influenţa amoniacului asupra unei cantităţi cunoscute de bioxid de sulf (soluţie etalon). Rezultatele obţinute sînt date în tabela 2.

Se observă că, prin creşterea cantităţii de amoniac, extincţiile citite la spectrofotometru au crescut simţitor faţă de proba martor (fără amoniac). Aceasta înseamnă că metoda de dozare a bioxidului de sulf după West şi Gaeke, prin recoltarea probelor în tetracloromercuriat de sodiu, dă rezultate eronate în prezenţa amoniacului. De aceea s-a cercetat dozarea bioxidului de sulf în mod indirect, prin reducerea lui la hidrogen sulfurat, cu clorură de staniu (II) şi cu acid clorhidric concentrat [5]. Hidrogenul sulfurat obţinut a fost absorbit într-o soluţie diluată de acetat de zinc, care, în mediu acid şi în prezenţa unui oxidant — săruri de fier(III) — formează cu N,N′-dimetil-*p*-fenilendiamină, albastrul de metilen, în cantităţi echivalente cu hidrogenul sulfurat existent [6].

Experimental s-a observat că este absolut necesar ca între vasul de reducere a bioxidului de sulf cu clorură de staniu (II), acid clorhidric concentrat şi vasul de captare al hidrogenului sulfurat să se intercaleze un vas spălător, conţinînd acid fosforic. Rolul acidului fosforic este de a reţine eventualele urme de $SnCl_4$ care, prin hidroliză în soluţie apoasă, formează acid stanic, ceea ce face ca soluţiile de captare ale H_2S să devină opalescente [7]. Măsurarea aerului recoltat s-a efectuat cu un dispozitiv metalic calibrat de aspirare cu apă, după indicaţiile din literatură.

Tabela 1

Nr. crt.	Soluţie de amoniac (cu titrul: 0,0113 mg/ml), ml	Amoniac, mg	Valoarea extincţiei, E	Observaţii
1	0,02	0,000226	0,108	
2	0,05	0,000565	0,110	
3	0,1	0,00113	0,123	
4	0,15	0,001695	0,134	
5	0,2	0,00226		s-a obţinut pp

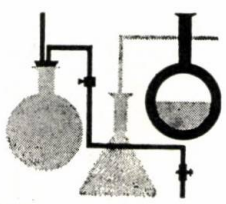
Tabela 2

Nr. crt.	Soluţie de amoniac (cu titrul: 0,0113 mg/ml), ml	Amoniac adăugat, mg	Bioxid de sulf adăugat, mg	Valoarea extincţiei, E	Observaţii
1	—	—	0,085	1,0	fără amoniac
2	0,05	0,000563	0,085	1,0	
3	0,08	0,000904	0,093	1,0	
4	0,10	0,00113	0,098	1,0	
5	0,15	0,001695	0,097	1,0	
6	0,20	0,00226	0,105	1,0	
7	0,50	0,00565	0,108	1,0	

Concluzii

Constatîndu-se că eroarea esenţială, la dozarea bioxidului de sulf după metoda lui West şi Gaeke (nemenţionată în literatura de specialitate) se datoreşte prezenţei amoniacului, s-a ajuns la concluzia că o metodă precisă şi rapidă de determinare a bioxidului de sulf din aer în prezenţa amoniacului este dozarea indirectă, care prezintă avantajul că poate fi aplicată atît în prezenţa amoniacului, cît şi a oxizilor de azot.

1. West, P. W. şi Gaeke, G. C. În: Anal. Chem., **28**, 1956, p. 1 816.
2. Popescu, G. În: Metrologia aplicată, nr. 7, 1967.
3. * * * Metode de determinare a contaminanţilor atmosferei. 1. Chia., 1968, p. 66–67.
4. Ripan, R., Popper, E. şi Liteanu, C. Chimie analitică calitativă. Ed. tehnică, Bucureşti, 1954, p. 160.
5. Müller, P. M. În: Angew. Chem., **54**, 1941, p. 537–539.
6. Morris, Y., Braverman, M. M. şi Hochheiser, S. În: Anal. Chem. **29**, 1957, p. 1 394.
7. Ripan, R., Popper, E. şi Liteanu, C. Chimie analitică calitativă, Semimicroanaliza, Ed. tehnică, Bucureşti, 1954, p. 168–169.



L. Floru şi V. Laiber

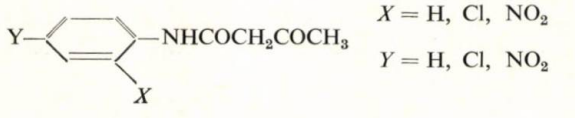
Contribuţii la obţinerea α-naftalidei acetilacetice (N.D.C.) şi a unor pigmenţi pe baza ei

1. Importanţa pigmenţilor pe bază de acetoacetanilide

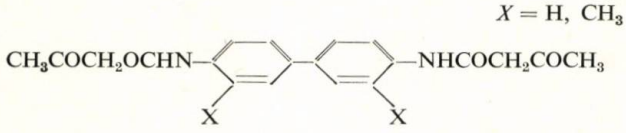
O importanţă mereu crescîndă pentru diverse ramuri economice, beneficiari ai industriei de coloranţi, au dobîndit pe parcursul dezvoltării acestora o serie de pigmenţi azoici şi disazoici pe bază de amine acetoacetilate (acetoacetarilide). Aceşti pigmenţi se disting prin proprietăţile lor deosebit de utile din punctul de vedere al insolubilităţii lor, al nuanţelor coloristice care se obţin, al rezistenţei lor la lumină şi la temperaturi relativ înalte. Aminele acetilacetilate sînt insolubile în apă şi, în mare măsură, în solvenţi uzuali şi se evidenţiază prin rezistenţa la soluţii apoase alcaline şi la acizi diluaţi. Azopigmenţii din clasa aminelor acetoacetilate au o importanţă majoră pentru coloranţii galbeni şi portocalii, nuanţele lor bătînd spre brun, roşcat sau verzui.

Este interesant de observat că din producţia totală de pigmenţi a S.U.A., în 1959, pigmenţii galbeni se situau pe locul trei, cu 13,8% din producţia totală. Dacă la început doar cîteva firme cu tradiţie produceau la scară industrială pigmenţi pe bază de acetoacetanilide, cum sînt cei cunoscuţi sub diferite denumiri comerciale, ca: Irgalith, Irgazin (GEIGY), Vulkanecht (HOECHST, BASF) sau HANSA-GELB (HOECHST), în ultimul deceniu şi alte firme au trecut la obţinerea de noi pigmenţi din această clasă. Acetoacetanilidele care au servit drept componentă de cuplare pentru aceşti pigmenţi au fost în principal următoarele:

a) *pigmenţi din clasa anilinei acetilacetilate* [2]:



b) *pigmenţi din clasa benzidinei acetilacetilate substituite* [2, 4]:



2. Pigmenţi pe bază de α-naftalidă acetilacetică

În vederea obţinerii de noi pigmenţi cu calităţi superioare, literatura de specialitate oglindeşte apariţia pigmenţilor pe bază de NDC şi, cu toate că informaţiile sînt sumare, calităţile care li se atribuie acestor pigmenţi sînt remarcabile. Astfel, s-a brevetat încă din anul 1934 [16, 17] procedeul industrial pentru obţinerea unor coloranţi din NDC şi diverse amine diazotate, cum sînt: 2,5-dicloranilina, *p*-benziloxianilina, 4-clor-2-aminoanisolul etc. Un alt procedeu brevetat în aceeaşi perioadă [17] utilizează drept diazocomponente şi *p*-clor-*o*-toluidina, 2-etoxi-4-clor-anilina etc., iar drept componentă de cuplare atît NDC, cît şi derivaţii 7-metoxilaţi sau 2-metil-5-cloruraţi ai acesteia. Problema pigmenţilor din clasa NDC a fost reluată după zece ani, obţinîndu-se noi pigmenţi galbeni şi roşii-portocalii, folosind drept diazocomponentă 3,3′-diclor- şi 3,3′-dimetoxi-4,4′-diaminostilbenul [6]. Un succes deosebit au avut pigmenţii disazoici descoperiţi în 1960 şi obţinuţi pe baza unui procedeu german, brevetat apoi şi în Franţa, Anglia şi S.U.A. [18]. Aceşti pigmenţi se obţin prin cuplarea diaminotetraclordifenilului tetraazotat cu arilide acetilacetice ca, de exemplu, NDC. Pigmenţii galbeni de acest tip sînt insolubili în apă şi se disting printr-o bună rezistenţă la solvenţi.

Pigmenţii, amestecaţi cu PVC, TiO_2 şi dioctilftalat, presaţi prin laminare la 160°C, colorează PVC. Cu $Al(OH)_3$ şi lac de ulei de in, se poate prepara o cerneală de tipar ce vopseşte hîrtia într-un galben-verzui de înaltă transparenţă şi bună rezistenţă la lumină şi solvenţi. Dintre materialele care pot fi vopsite sau colorate cu aceşti pigmenţi se menţionează: acetil- şi nitroceluloza, răşinile naturale şi sintetice de polimerizare şi policondensare, polistirenul, poliolefinele, răşinile poliacrilice, polivinilice, PVC, PVA, cauciucul, răşinile siliconice, fibrele textile şi hîrtia, mătasea viscoză, poliesterii, poliamidele, poliuretanii. Şi mai mult ies în evidenţă posibilităţile largi de utilizare ale NDC dacă se amintesc şi o serie de coloranţi solubili metalizabili [7, 14, 15], precum şi coloranţi de cadă heterociclici [9], care se obţin tot din această substanţă.

A. α-*Naftalida acetilacetică* NDC

Urmărind evoluţia cercetărilor în domeniul obţinerii unor pigmenţi pe bază de NDC, precum şi în domeniul aplicabilităţii lor, autorii şi-au propus studierea condiţiilor optime de sinteză a acestui intermediar, a posibilităţii obţinerii de pigmenţi utilizînd-o drept materie primă, precum şi a posibilităţilor de utilizare a acestora în diverse scopuri, pentru a înlocui pigmenţi cu calităţi inferioare din punctul de vedere al rezistenţei, solubilităţii sau al nuanţelor coloristice sau pigmenţi similari cu proprietăţi bune care, însă, se importă.

Primele indicații de obținere a NDC datează din 1926 [10] și constau din încălzirea îndelungată pe baie de apă a α-naftilaminei împreună cu esterul acetilacetic, adăugînd drept catalizator cîteva picături de soluție 33% în alcool de dietilamină, separarea produsului făcîndu-se în trei zile. Se descrie și obținerea NDC prin scindarea cu HCl 4% a β-1-naftilaminocrotono-1-naftilamidei. După recristalizare din benzen se obțin ace cu punctul de topire = 107°C.

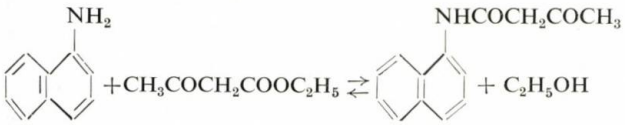
Mult mai tîrziu se brevetează procedeele industriale pentru obținerea acetoacetarilidelor [19], care folosesc drept dizolvant inert acetona. Nu se menționează randamentele obținute, ci doar punctul de topire al produsului (118—120°C).

O altă metodă folosește acetatul de cupru drept catalizator și un mare exces de ester acetilacetic. Excesul de ester acetilacetic se îndepărtează prin distilare în vid. Se obțin randamente de 70% și un punct de topire al produsului de 115—117°C. Se confirmă și existența unei forme cu punctul de topire = = 106—107°C, obținută prin recristalizare din benzen [11]. În literatura de specialitate [12] se menționează obținerea NDC cu un randament de 53%.

O metodă recentă utilizează drept agent de acetoacetilare, dicetena, randamentul nedepășind însă 44—52% [8].

B. *Partea experimentală I. Sinteza NDC*

Ținînd seama de datele sumare din literatura de specialitate și, mai ales, de considerații practice și economice, autorii și-au propus să studieze condițiile optime ale sintezei NDC din α-naftilamină și ester acetilacetic, după reacția:



în mediu de solvent, într-o instalație analoagă cu cea folosită la obținerea acetoacetarilidelor similare [1, 3].

Pe baza datelor din [1] s-a lucrat inițial în modul următor:

Într-un balon de 500 ml prevăzut cu termometru, pîlnie de picurare și dispozitiv de distilare s-au introdus 200 ml amestec *o*, *m*, *p*-xilen și 1,2 g trietanolamină (TEA) în 2 ml alcool etilic. Balonul s-a încălzit pînă ce termometrul din capul coloanei a indicat terminarea distilării alcoolului introdus cu TEA. Se întrerupe încălzirea, și în balon se adaugă o soluție de 14,3 g (0,1 mol) α-naftilamină dizolvată în 70 ml xilen. În momentul în care se observă reflux, se începe introducerea prin pîlnia de picurare a 30 ml (0,25 moli) ester acetilacetic în 30 ml xilen. Introducerea esterului se face de așa manieră, încît temperatura în vapori la capul coloanei să nu depășească 78—80°C (temperatură la care distilă alcoolul etilic din reacție). Picurarea esterului durează circa 2—3 ore. În tot timpul reacției, în masă se menține o temperatură de 138—141°C. Se culeg prin condensare circa 50 ml distilat (alcool etilic plus o cantitate mică de solvent antrenat). După terminarea reacției, masa se răcește și cristalizează NDC, care se filtrează, se spală cu xilen și se usucă la 50°C, obținîndu-se o substanță albă, cristalină cu punctul de topire = 117—118°C.

S-au obținut 15,2 g produs, ceea ce reprezintă un randament în substanță pură de 67% față de α-naftilamină.

Prin recristalizare din benzen s-au obținut foițe alb-strălucitoare, cu punctul de topire = 107°C (tabela 1, experiența 1).

Față de modul de lucru inițial, s-au făcut o serie de modificări, care au avut drept scop găsirea unui solvent optim și a unei cantități optime de solvent, a unui catalizator eficace și a unui regim de lucru adecvat.

1. Într-o primă serie de experimentări, în care drept solvent s-a utilizat tot xilenul (tabela 1, experiențele 2—4), s-au urmărit variațiile randamentului în funcție de cantitatea de solvent și de excesul de ester acetilacetic. Prima modificare s-a făcut constatînd solubilitatea relativ mare a NDC în xilen rece, ceea ce ar fi putut duce la pierderi în final prin necristalizarea integrală a produsului din masa de reacție. S-a constatat, pe de o parte, că reducerea cantității de solvent nu mărește randamentul, iar pe de altă parte, că excesul de ester acetilacetic poate fi micșorat fără a influența în mod negativ randamentul.

2. Într-o altă serie de încercări (tabela 1, experiențele 5, 6) s-a utilizat drept solvent diclorbenzenul, studiind mersul și randamentul sintezei la o temperatură mai înaltă, precum și efectul catalitic al acetatului de cupru.

Durata reacției crește de 2—3 ori, și randamentele se mențin în domeniul 50—60%, fapt explicabil prin

Tabela 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE SINTEZEI NDC

Nr. crt.	Solvent		Cantitate ester, ml	Solvent al α naftilaminei		Distilat, ml	Catalizator	Temperatura din blaz, °C	Randament, %
	denumirea	ml		denumirea	ml				
1	Xilen	200	30	Xilen	70	50	TEA	138—141	67
2	Xilen	200	15	Xilen	60	50	TEA	138—141	68
3	Xilen	150	15	Xilen	60	30	TEA	138—141	67
4	Xilen	150	18	Xilen	50	35	TEA	138—141	70,5
5	Diclorbenzen	150	15	Diclorbenzen	50	35	TEA	170—174	50
6	Diclorbenzen	100	15	Diclorbenzen	50	20	Acetat de cupru	170—174	60
7	Clorbenzen	200	18	Clorbenzen	60	35	TEA	131—135	78
8	Clorbenzen	100	15	Clorbenzen	50	30	Piridină	131—135	40
9	Clorbenzen	150	15	Clorbenzen	50	35	TEA	131—135	83

mărirea vitezei reacției inverse, la temperaturi ridicate.

3. Ținînd seama de faptul că randamentele scad o dată cu creșterea temperaturii și, în urma constatărilor făcute, că NDC este solubil în clorbenzen cald și precipită la rece, autorii și-au propus utilizarea clorbenzenului drept solvent pentru următoarele experimentări (tabela 1, experiențele 7—9).

Prin aceste încercări s-a stabilit, de asemenea, că piridina, catalizator bazic recomandat pentru sintezele arilidelor acetilacetice similare [1, 3, 5], nu este utilizabilă în acest caz, deoarece la temperaturi de reacție (131—135°C) ea se volatilizează din masa de reacție, regăsindu-se în distilat. Prin micșorarea cantității de solvent randamentul a crescut la 83%, reducerea cantității de ester acetilacetic neinfluențînd defavorabil randamentul.

Totodată, în urma tuturor încercărilor s-a stabilit că trietanolamina, catalizator eficace în sinteze similare [3, 13], este un catalizator eficace și pentru sinteza NDC.

În urma acestor experiențe s-a stabilit următorul mod optim de lucru:

Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu termometru, pîlnie de picurare și dispozitiv de distilare s-au introdus 150 ml clorbenzen, uscat în prealabil pe clorură de calciu anhidră, și 1,2 g trietanolamină (TEA) în 2 ml alcool etilic. Se distilă alcoolul introdus cu catalizatorul, pînă cînd temperatura în vapori depășește 80°C, ceea ce indică lipsa alcoolului în masa de reacție. Se întrerupe încălzirea, și în balon se adaugă o soluție de 14,3 g (0,1 mol) α-naftilamină dizolvată în 50 ml clorbenzen. Se aduce masa la reflux (temperatura din masă 131—135°C și se începe picurarea a 15 ml (0,125 mol) ester acetilacetic în 15 ml clorbenzen. Introducerea esterului acetilacetic se face în așa fel, încît temperatura din vîrful coloanei să nu depășească temperatura de 78—80°C (temperatură la care distilă alcoolul etilic eliminat din reacție). Picurarea esterului durează 2—3 ore, în acest timp în masa de reacție menținîndu-se temperatura între 131 și 135°C. Masa se mai menține la această temperatură încă 2 ore de la terminarea picurării esterului acetilacetic, fără ca să distile însă prea mult clorbenzen. În final, prin condensare în refrigerent, se culeg circa 35 ml distilat (alcool etilic și clorbenzen condensat).

După terminarea reacției, masa se răcește și cristalizează NDC, care se filtrează, se spală cu clorbenzen rece și se usucă la 50°C, obținîndu-se 18,8 g NDC pur, ceea ce reprezintă un randament de 83% față de α-naftilamină. Produsul se prezintă sub forma unor cristale albe, avînd punctul de topire = 117—118°C, ceea ce corespunde datelor din literatură.

C. *Partea experimentală II. Obținerea pigmenților pe bază de α-naftalidă acetilacetică*

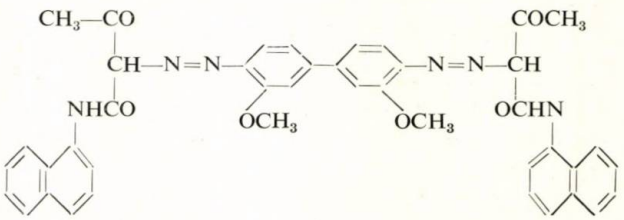
S-au sintetizat o serie de pigmenți, nemenționați în literatura de specialitate, prin cuplarea NDC cu sărurile de diazoniu ale unor amine și diamine. Cuplarea are loc în mediu slab acid (*p*H = 5,5—6) (soluție-tampon acid acetic glacial — acetat de sodiu) [5], prin adăugarea diazoderivatului în porțiuni mici, în soluția de NDC sub continuă agitare. Cuplarea durează circa 8—10 ore și sfîrșitul cuplării se verifică prin proba picăturii pe hîrtia de filtru cu *p*-nitroanilină diazotată sau cu sare R.

1. **Prepararea soluției de NDC** (modul de lucru general)

α-Naftilida acetilacetică se suspendă în apă multă (circa 1 : 100 p.g) la 80—90°C și se dizolvă cu o cantitate de NaOH 35%. Se filtrează de circa 1% produs nedizolvat și se adaugă circa 100 g acetat de sodiu cristalizat la 500 g soluție. Soluția se introduce într-un pahar Berzelius și, sub agitare, se adaugă o cantitate de acid acetic glacial, pînă cînd precipită NDC. Mediul trebuie să fie slab acid față de hîrtie roșu Congo (violet) (*p*H = 5,5—6).

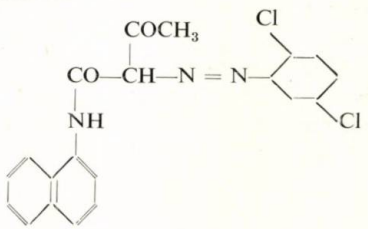
2. **Diazotarea aminelor și cuplarea**

a. *Pigment I*



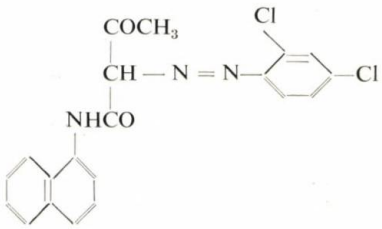
Se dizolvă 2,42 g (0,01 mol) *o*-dianisidină în 100 ml apă și 25 ml. HCl concentrat. Tetraazotarea se face la 0—2°C, cu o soluție de 1,4 g (0,02 mol) $NaNO_2$ în 30 ml apă [1]. Se verifică sfîrșitul tetraazotării cu hîrtie iod-amidonată. Soluția sării de tetrazoniu se filtrează rapid la rece și se adaugă acetat de sodiu cristalizat pentru micșorarea acidității pînă la violet pe hîrtie roșu Congo. La *p*H slab acid se începe adăugarea tetraazoderivatului, în porțiuni mici, peste o suspensie de 4,52 g (0,02 mol) NDC preparată după cum s-a arătat. Pe parcursul introducerii sării de tetrazoniu, masa de reacție se colorează în brun. După terminarea reacției de cuplare, precipitatul brun se filtrează și se spală cu apă fierbinte pînă la ape de spălare incolore. După uscare, se obțin circa 7 g pigment de culoare brună.

b. *Pigment II*



Se dizolvă 8,1 g (0,05 mol) 2,5 dicloranilină în 20 ml acid acetic glacial și 30 ml HCl concentrat. Se răcește soluția de clorhidrat la 0—2°C și se adaugă repede, timp de cel mult un minut, circa 14 g (0,2 mol) $NaNO_2$ crstalizat, sub contínuă agitare [4]. După terminarea reacției de diazotare se adaugă acetat de sodiu cristalizat pînă la reacție violetă pe hîrtie roșu Congo, și apoi sarea de diazoniu se adaugă în porțiuni mici peste o soluție de 11,35 g (0,05 mol) NDC preparată în modul descris la punctul C1. După definitivarea cuplării, precipitatul galben se filtrează, se spală cu apă fierbinte pînă la filtrat incolor și apoi se usucă. Se obțin circa 19 g pigment galben.

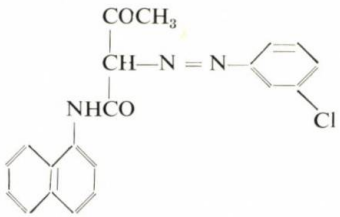
c. *Pigment III*



Diazotarea 2,4-dicloranilinei se face în mod identic cu diazotarea 2,5-dicloranilinei descrise la punctul b. Cuplarea se face similar cu cantități identice.

Se obțin circa 19 g pigment, sub forma unei pulberi galben-lămîiu.

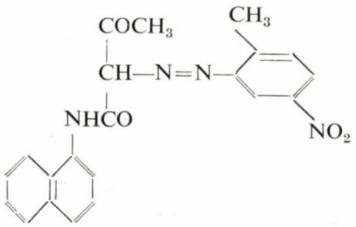
d. *Pigment IV*



Pentru diazotarea metacloranilinei se dizolvă 8,2 g (0,05 mol) clorhidrat de metacloranilină în 50 ml apă. Diazotarea se face cu 3,5 g $NaNO_2$ cristalizat la 5—10°C, timp de o oră și 30 minute — două ore sub continuă agitare. Soluția sării de diazoniu se adaugă, după aducerea la un *p*H slab acid cu acetat de sodiu cristalizat, peste o soluție de 11,35 g (0,05 mol) NDC preparată ca la punctul C1.

După terminarea cuplării, se filtrează precipitatul galben, se spală cu apă și se usucă. Se obțin 18 g pigment galben.

e. *Pigment V*



Se dizolvă 7,6 g (0,05 mol) 4-nitro-2-aminotoluen în 30 ml HCl concentrat, diluînd apoi cu apă. Diazotarea se efectuează la 0—2°C cu 10 ml $NaNO_2$ 5n [1]. Se filtrează eventualele reziduuri, și apoi se adaugă acetat de sodiu cristalizat pînă la reacție violetă pe hîrtie roșu Congo. Soluția se adaugă în vasul de cuplare peste 11,35 g (0,05 mol) NDC. Cuplarea durează circa 6—8 ore. După filtrare, spălare cu apă și uscare se obțin 19,5 g pigment galben.

f. *Pigment VI*

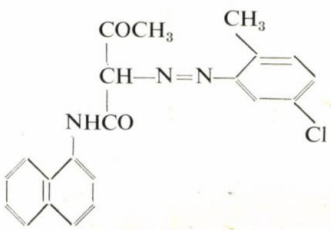


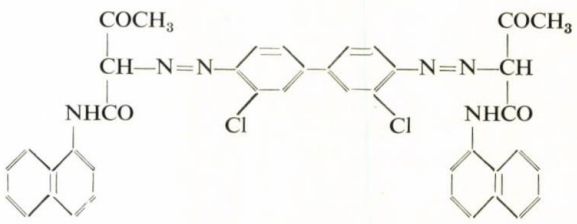
Tabela 2

DIAZOCOMPONENTE UTILIZATE LA CUPLĂRI CU α-NAFTALIDĂ ACETILACETICĂ ȘI CULOAREA PIGMENȚILOR OBȚINUȚI

Nr. crt.	Denumirea pigmentului	Diazocomponentă	Culoarea pigmentului
1	Pigment I	*o*-Dianisidină	brun
2	Pigment II	2,5-Dicloranilină	galben
3	Pigment III	2,4-Dicloranilină	galben-lămîiu
4	Pigment IV	3-Cloranilină	galben
5	Pigment V	4-Nitro-2-amino-toluen	galben
6	Pigment VI	4-Clor-2-amino-toluen	galben
7	Pigment VII	3,3′-Diclorbenzidină	brun-roșcat
8	Pigment VIII	3,3′-Dimetoxi-6,6′-diclorbenzidină	galben-oliv
9	Pigment IX	2-Clor-4-nitroanilină	galben-portocaliu
10	Pigment X	*o*-Nitroanilină	galben-portocaliu
11	Pigment XI	*p*-Nitroanilină	galben-portocaliu
12	Pigment XII	2-Nitro-4-cloranilină	galben-portocaliu

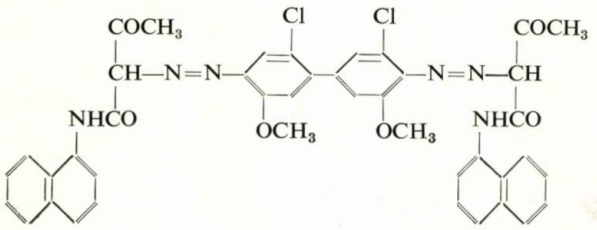
Se ampastează 7,08 g (0,05 mol) 4-clor-2-aminotoluen cu 15 ml HCl concentrat și se macerează astfel circa o oră. Apoi se mai adaugă 15 ml HCl concentrat și se diluează cu 50 ml apă, pînă cînd soluția devine limpede la încălzire la 80—90°C. Soluția se răcește cu gheață și apoi se adaugă 3,5 g $NaNO_2$ cristalizat, agitînd la rece timp de o oră și 30 minute [4]. După aducerea soluției la un *p*H slab acid cu acetat de sodiu, aceasta se adaugă peste o soluție de 11,35 g (0,05 mol) NDC sub continuă agitare, timp de 8 ore. Precipitatul galben se filtrează, se spală cu apă fierbinte, și după uscare se obțin 19,5 g pigment de culoare galben-deschis.

g. *Pigment VII*



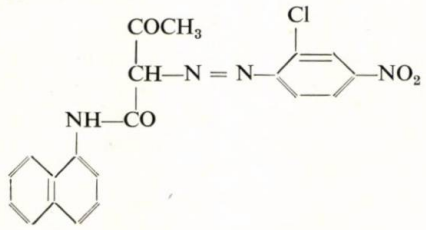
Se dizolvă 2,73 g (0,01 mol) 3,3′-diclorbenzidină în 100 ml apă și 25 ml HCl concentrat. Tetraazotarea se face cu 1,4 g $NaNO_2$ cristalizat sub agitare continuă la rece timp de 2 ore. În soluția sării de diazoniu se adaugă acetat de sodiu cristalizat, pînă la reacție slab acidă pe hîrtie roșu Congo. Apoi, se introduce soluția de tetrazoniu, în porțiuni, în vasul de cuplare care conține 4,54 g (0,02 mol) NDC. Cînd cuplarea s-a terminat, precipitatul brun-roșcat se filtrează, și după uscare se obțin 5 g pigment, sub forma unei pulberi brune-ruginii.

h. *Pigment VIII*



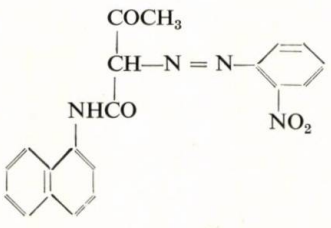
Se tetraazotează cu 1,4 g (0,02 mol) $NaNO_2$ cristalizat în 30 ml apă o soluție de diclorhidrat de 3,3′-dimetoxi-6,6′-diclorbenzidină preparată la rîndul ei prin dizolvarea a 3,13 g (0,01 mol) diamină în 100 ml apă și 25 ml HCl concentrat. Tetraazotarea se face la rece, sub continuă agitare, timp de o oră și 30 min—2 ore. La această soluție se adaugă acetat de sodiu cristalizat pentru micșorarea acidității pînă la soluție slab acidă pe hîrtie roșu Congo, apoi se toarnă peste o soluție de 4,54 g (0,02 mol) NDC, în porțiuni mici, masa aflîndu-se sub continuă agitare. Precipitatul galben se filtrează după terminarea cuplării, se spală cu apă fierbinte și se usucă. Se obțin 8 g de pigment galben-oliv.

i. *Pigment IX*



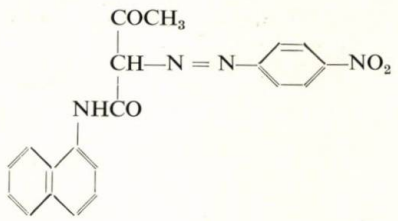
Se diazotează 2-clor-4-nitroanilină în modul următor: se macerează 4,3 g (0,025 mol) 2-clor-4-nitroanilină cu 20 ml HCl concentrat, apoi se diluează cu 35 ml apă și se dizolvă la 80—90°C. Soluția fierbinte de clorhidrat se toarnă peste 20 g gheață și se mai diluează cu 50 ml apă. Se adaugă 2,1 g (0,03 mol) $NaNO_2$ cristalizat, timp de 30 min, și apoi se verifică sfîrșitul diazotării. Se micșorează aciditatea la un *p*H 5,5—6 cu cîteva grame de acetat de sodiu. Soluția sării de diazoniu se toarnă în porțiuni mici peste o soluție de 5,7 g (0,025 mol) NDC. Cuplarea are loc în circa 8 ore, sub agitare continuă. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă fierbinte și se usucă. Se obțin 10 g pigment galben.

j. *Pigment X*



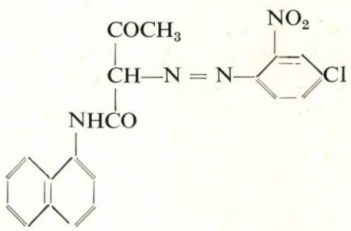
Se dizolvă 3,45 g (0,025 mol) 2-nitroanilină în 20 ml HCl concentrat și 30 ml apă. În soluția obținută se adaugă o soluție de 1,55 g $NaNO_2$ cristalizat în 20 ml apă. Se filtrează de eventualele reziduuri, se aduce la un *p*H slab acid cu acetat de sodiu cristalizat și se adaugă apoi, în porțiuni mici, în vasul de cuplare ce conține 5,7 g (0,025 mol) NDC. După 8 ore de agitare continuă, precipitatul se filtrează, se spală cu apă fierbinte și se usucă. Se obțin 9 g pigment sub forma unei pulberi galbene.

k. *Pigment XI*



4-Nitroanilina se diazotează la fel ca 2-nitroanilina (punctul j) [1]. După aducerea la un *p*H slab acid se introduce diazocomponenta în vasul de cuplare, unde are loc formarea cantitativă a pigmentului cu 5,7 g (0,025 mol) NDC. Precipitatul, după definitivarea cuplării în circa 8 ore, se filtrează, se spală cu multă apă fierbinte și se usucă. Se obțin 9 g pigment de culoare galbenă.

l. *Pigment XII*



Se dizolvă 4,3 g (0,025 mol) 2-nitro-4-cloranilină în 20 ml HCl concentrat, la cald, și se diluează cu apă, apoi se încălzește din nou la 80—90°C, pînă cînd se obține soluția limpede a clorhidratului. Acesta precipită fin cînd soluția fierbinte se toarnă peste 25 g gheață și se mai diluează cu 50 ml apă. Se răcește la 0—5°C, se adaugă circa 1,55 $NaNO_2$ cristalizat și se verifică sfîrșitul diazotării cu hîrtie iod-amidonată. Se adaugă apoi acetat de sodiu cristalizat pînă la violet pe hîrtie roșu Congo și se toarnă soluția peste suspensia de cuplare, sub continuă agitare, care conține 5,7 g (0,025 mol) NDC. După sfîrșitul cuplării (circa 8 ore), se filtrează pigmentul din suspensie, se spală cu apă fierbinte și se usucă. Se obțin 10 g pigment de culoare galbenă.

Concluzii

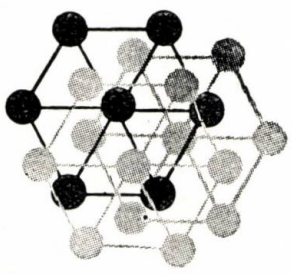
1. În urma încercărilor experimentale efectuate s-au stabilit condițiile optime pentru obținerea α-naftalidei acetilacetice, (NDC) cu un randament în substanță pură superior (83%) celor existente în literatura de specialitate. Punctul de topire a NDC sintetizată corespunde celui din literatură.

2. Sinteza a fost realizată în condiții relativ simple și aplicabile industrial, iar solventul utilizat, clorbenzenul, poate fi recuperat în proporție de peste 90%.

3. Pe baza α-naftalidei acetilacetice s-au obținut 12 pigmenți galbeni cu nuanțe lămîiu, portocaliu, oliv și bruni, necitați în literatura de specialitate.

Bibliografie

1. Floru, L. și Sanielevici, H. Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților, Ed. tehnică, București, 1965, p. 134, 135, 211, 214, 227.
2. *** Colour Index, **III**, ed. II, London 1953, Ed. Corley & Pickersgill Ltd Leeds England.
3. Vorojțov, N. N. Bazele sintezei produselor intermediare și a coloranților (traducere din l. rusă) Ed. tehnică, București, 1954, p. 522.
4. *** Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, ed. III, Ed. Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, **13**, 1952, p. 814; **4**, p. 154, 158.
5. Fierz-David, H. E. și Blangey, L. Grundlegende Operationen der Farbenchemie, ed. III, Wien, Springer, 1952.
6. Henry, Eiliott, Pierce, Pigmenți noi din 3,3'-diclor și 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminostilben. În: J.Am.Chem. Soc., 77, nr, 10, 1955, p. 4 107.
7. Maderni, P. Coloranți azoici cu cobalt. În: Chemisches Zentralblatt 1957–2862 și C.A. 1957, p. 2282 g, 2283 b, 10075 g.
8. Toshiro, I. Obținerea α-naftalidei acetilacetice, În: Anu. Rep. Shionagi Res. Lab., Osaka, 1955 și Chemisches Zentralblatt, nr. 16, 1964, p. 844.
9. *** General Aniline & Film Co, Coloranți de cadă heterociclici. În: Chemisches Zentralblatt, 1958, p. 6 973.
10. Gibson și colab. Acetoacet-α-naftilamina. În: J. Chem. Soc., 1926, p. 2 248.
11. Gibson, Prepararea $C_{14}H_{13}NO_3$. În: J. Chem. Soc., 1948, p. 1 284–1 295 și C.A. **43**, 1949, p. 1419 fg.
12. Hauser, Reynolds,, Metoda obținerii α-naftalidei acetilacetice În: C.A. **44**, 1950, p. 96 752.
13. Kibler, C. J. și Werssberger, A. În: Organic Syntheses, **25**, 7, 1945.
14. *** Brevet britanic 235862, 1925.
15. *** Brevet britanic 285812, 1928.
16. *** Patent S.U.A. 2113029, 1934.
17. *** Patent S.U.A. 2112764, 1934.
18. *** Patent francez 79529, 1961; Patent britanic 913604, 1961; Patent britanic 892192, 1962; Patent S.U.A. 3025287, 1960.
19. *** Patent S.U.A. 2152786; Patent S.U.A. 2152787, 1937.
20. *** Patent S.U.A. 2145617.



Doina Tărăbășanu-Mihăilă și C. Tărăbășanu-Mihăilă

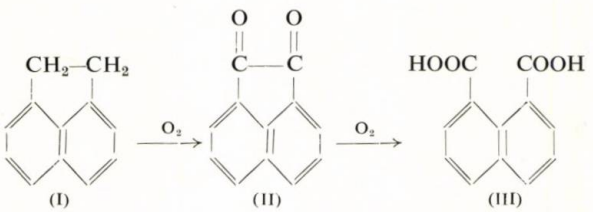
OXIDAREA ACENAFTENULUI, INDUSĂ DE RADIAȚIILE γ

II. CU OXIGEN MOLECULAR

Oxidarea acenaftenului (I) a fost mult studiată, mai ales în vederea obținerii acidului naftalic (III) și a acenaftenchinonei (II) — intermediari valoroși în sinteza coloranților organici.

Toate metodele de oxidare în mediu lichid, descrise în literatură, folosesc drept agenți oxidanți fie bicromatul și parmanganatul de potasiu în mediu acid [1—3], fie permanganatul de potasiu în soluție piridină-apă [4].

Într-o comunicare anterioară [5] a fost arătată posibilitatea oxidării selective a acenaftenului la acid naftalic în soluție de permanganat de potasiu-piridină, sub acțiunea radiațiilor γ. Rezultatele pozitive înregistrate au dus la cercetarea posibilității de a se folosi oxigenul molecular drept agent oxidant în reacția de sinteză a acidului naftalic, din acenaften, indusă de radiațiile γ:



Partea experimentală

Substanțe utilizate :

Acenaften p.a. — VEB Laborchemie Apolda
Piridină p.a. — UCB
Benzen p.a. — Chinoin
Permanganat de potasiu p.a. — Reactivul

Descrierea instalației folosite și modul de lucru

Se introduce soluția de iradiat (acenaften în benzen-piridină și catalizator folosit drept promotor), prin orificiul (5), în vasul de iradiere (1) apoi se racordează refrigerentul ascendent (2) și se începe barbotarea oxigenului prin orificiul (7), de la o bombă de O_2 prevăzută cu reductor și cu dispozitiv de dozare. În locașul reactorului de oxidare se introduce sursa de radiații γ (4). După terminarea iradierii se scoate sursa de ^{60}Co (4) și se întrerupe barbotarea oxigenului. Se demontează racordul la bomba de oxigen și se golește vasul de reacție prin orificiul (5).

Probele astfel obținute au fost păstrate în întuneric timp de 10 zile, pentru desăvîrșirea reacției datorate postefectului, iar apoi au fost analizate.

Dozimetria sursei de radiații γ

S-a utilizat dozimetrul chimic cu $FeSO_4$, soluția dozimetrică constînd din 1×10^{-3}M $FeSO_4$ și 1×10^{-3} MNaCl, în H_2SO_4 0,8N. Valoarea $G_{Fe^{3+}}$ s-a considerat egală cu 15,6 molecule/100 eV [6]. Doza-debit astfel determinată a fost de $6{,}37 \times 10^{19}$ eV/cm³h.

Metodă de analiză

Deoarece în literatura de specialitate nu se descriu metode de analiză rapide pentru dozarea acidului naftalic în prezența acenaftenului fără o separare a reziduului solid prin evaporare, s-a studiat posibilitatea stabilirii compoziției cu ajutorul spectrelor în U.V.

Spectrele au fost efectuate în soluții de piridină: benzen = 1:1 vol., utilizînd un spectrofotometru UNICAM SP-800, cu înregistrare automată.

În tabela 1 sînt prezentate lungimile de undă folosite de către autori în determinările efectuate, precum și extincțiile molare ale acenaftenului și ale acidului naftalic la aceste lungimi de undă.

Prezența acenaftenchinonei în concentrații sub 10^{-6} mol/l și a permanganatului de potasiu în concentrații cuprinse între 10^{-7} și 10^{-8} mol/l nu afectează exactitatea determinărilor.

Efectuarea determinărilor

O probă de 0,25 ml (măsurată cu o microbiuretă) din masa de reacție se aduce la balon cotat de 200 ml cu un amestec benzen: piridină = 1:1 vol.; din

Tabela 1

DATE SPECTRALE PRIVIND ABSORBȚIA ÎN U.V. A ACIDULUI NAFTALIC ȘI A ACENAFTENULUI ÎN SOLUȚIE BENZEN-PIRIDINĂ = 1:1 ÎN VOLUM

Substanța	ε la 308 mμ	ε la 340 mμ
Acid naftalic	8 460	58 000
Acenaften	10 200	1 500

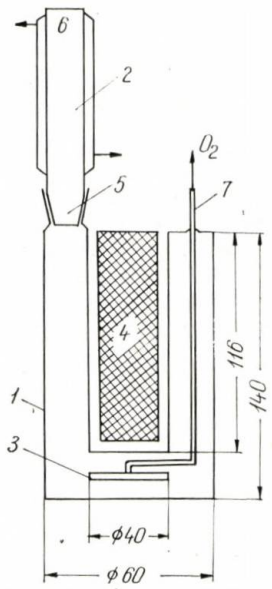


Fig. 1:
1 — reactor de oxidare; *2* — refrigerent ascendent răcit cu apă; *3* — frită pentru barbotarea O_2; *4* — sursă de radiații γ (^{60}Co de aprox. 400 Ci); *5* — orificiu cu șlif pentru introducerea probei, iar apoi pentru racordarea refrigerentului; *6* — orificiu de evacuare.

soluția rezultată se ia 1 ml și se aduce cu același amestec la balon cotat de 50 ml. Această soluție a fost utilizată la efectuarea spectrelor (cuvă de 1 cm).

Cantitățile (în moli) de acenaften (X) prezente în masa de reacție (300 ml) și de acid naftalic (Y) au fost determinate cu sistemul (2).

$$(1) \quad \begin{cases} \varepsilon_{308} = 10\,200\ C_1 + 8\,460\ C_2 \\ \varepsilon_{340} = 1\,500\ C_1 + 58\,000\ C_2 \end{cases}$$

unde:

ε_{308} este extincția măsurată pe spectru, la 308 nm;
ε_{340} — extincția măsurată pe spectru, la 340 nm;
C_1 — concentrația acenaftenului în proba spectrofotometrată, moli/l;
C_2 — concentrația acidului naftalic în proba spectrofotometrată, moli/l.

Ținînd seama de modul de preparare a probei, sistemul (1) devine:

$$(2) \quad \begin{cases} \varepsilon_{308} = A.X + B.Y \\ \varepsilon_{340} = C.X + D.Y \end{cases}$$

unde:

$$A = \frac{10\,200}{300/0{,}25} = 8{,}5;$$

$$B = \frac{8\,460}{300/0{,}25} = 7{,}05;$$

$$C = \frac{1\,500}{300/0{,}25} = 1{,}25;$$

$$D = \frac{58\,000}{300/0{,}25} = 4{,}83.$$

Erorile înregistrate de autori la analizele efectuate asupra unor amestecuri cunoscute de acid naftalic și acenaften au fost în toate cazurile de $\pm$ 2,5%.

Metoda de analiză prezentată este foarte rapidă și suficient de exactă. Un dezavantaj îl constituie, însă, consumul mare de solvenți (piridină și benzen). Acest dezavantaj este însă aparent, deoarece amestecul piridină: benzen = 1:1, deșeu care mai conține cantități foarte mici (sub 10^{-3} mol/l) de acenaften și acid naftalic, poate fi utilizat drept solvent la o nouă sinteză, fără a afecta rezultatele.

Rezultatele obținute

La acțiunea oxigenului molecular, s-a utilizat drept solvent inert un amestec benzen-piridină în proporții variabile. În tabela 2 sînt prezentate rezultatele determinărilor experimentale efectuate de autori.

Cantitățile de acid naftalic rezultate au fost determinate prin metoda spectrofotometrică în U.V., descrisă anterior. Deoarece cota luată pentru analiză, din masa de reacție, este foarte mică (0,25 ml), compoziția variabilă a acesteia (raport diferit piridină: benzen) nu afectează exactitatea determinărilor.

Discuții

Influența solventului

Din analiza rezultatelor experimentale prezentate în tabela 1 se constată că la mărirea procentului de piridină în amestedul piridină: benzen folosit drept solvent se înregistrează, în toate cazurile, o creștere a randamentelor în acid naftalic, care se datorește, mai ales, faptului că, o dată cu mărirea procentului

Tabela 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE

Det. Nr.	Acenaften, g	Solvent		Catalizator	O_2		Timp de iradiere, h	Acid naftalic	
		benzen, ml	piridină, ml		debit, ml/min	timp de barbotare, h		g	%
1	15	300	—	—	120	6	6	—	0,1
2	15	300	—	Naftenat de Co 1%	120	6	6	0,052	0,25
3	15	150	150	$KMnO_4$ 0,2%	280	4	4	1,47	7
4	15	150	150	Naftenat de Co 1%	290	4	4	0,07	0,33
5	15	300	—	$KMnO_4$ 0,3%	290	3^{15}	4	0,21	1
6	15	—	300	Naftenat de Co 1%	290	3^{30}	4	0,105	0,5
7	15	—	300	$KMnO_4$ 0,3%	290	3^{45}	4	3,78	18
8	15	150	150	$KMnO_4$ 0,3%	120	4	4	2,1	10
9	15	150	150	$KMnO_4$ 0,3%	290	4	4	4,33	21
10	15	150	150	$KMnO_4$ 0,3%	290	4	4	4,2	20
11	15	150	150	$KMnO_4$ 1%	—	—	4	0,21	1

de piridină, omogenitatea crește, datorită măririi solubilității catalizatorului în masa de reacție. Peste o anumită concentrație, cînd mărirea cantității de piridină nu mai afectează esențial această solubilitate, nu se mai înregistrează variații ale randamentului.

În plus, la utilizarea $KMnO_4$ drept catalizator (promotor) bazicitatea piridinei favorizează descompunerea radiochimică a acestuia.

Influența catalizatorului (promotorului)

Prezența naftenatului de cobalt (catalizator cu utilizare practică universală în reacțiile de oxidare în mediu omogen) nu a mărit esențial randamentele în acid naftalic în reacția de oxidare indusă de radiațiile γ.

Din acest motiv s-a recurs la un alt „catalizator'' și anume $KMnO_4$, care acționează în calitate de promotor, știindu-se [5] că în mediu de piridină el declanșează o reacție de oxidare în lanț a acenaftenului la acid naftalic. Rezultatele înregistrate au fost bune. Comparîndu-se randamentele obținute în probele 8 și 11 se constată că oxidarea acenaftenului nu are loc numai cu oxigenul rezultat prin descompunerea radiochimică a permanganatului, ci, mai ales, cu aportul oxigenului molecular.

Stabilirea mecanismului reacției va constitui însă obiectul unei alte lucrări.

Temperatura

Determinările au fost efectuate la temperatura mediului ambiant (20—23°C). Nu s-a studiat influența temperaturii asupra reacției de oxidare, pentru a nu avea efecte cumulate (atît O_2, cît și $KMnO_4$ oxidează și termic acenaftenul).

Timpul de iradiere

Studiind dependența cantității de acid naftalic format de timpul de iradiere, se constată că timpul optim este situat în jur de 4 h.

La timpi mai mari, așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [5], acidul naftalic format suferă descompuneri importante sub acțiunea radiațiilor γ.

Postefect

La toate probele efectuate s-a constatat prezența unui puternic postefect. Considerîndu-se că reacția de oxidare decurge printr-un mecanism radicalic în lanț, acesta poate fi explicat prin prezența unor intermediari peroxidici, frecvenți, de altfel, în reacții de oxidare induse de radiații [5].

Acești produși peroxidici sînt capabili să inducă în continuare reacția de oxidare a acenaftenului cu oxigenul molecular prezent în sistem (soluția fiind saturată cu oxigen) .

Din aceste considerente, analiza probelor iradiate s-a efectuat în toate cazurile la 10 zile după terminarea iradierii, cînd reacția de oxidare datorită postefectului poate fi considerată terminată.

Concluzii

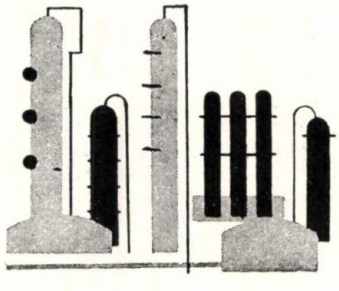
1. S-a studiat posibilitatea oxidării acenaftenei la acid naftalic cu oxigen molecular, sub acțiunea radiațiilor γ, în prezența naftenatului de cobalt drept catalizator și a $KMnO_4$ drept promotor.

2. S-a studiat dependența conversiei acenaftenului în acid naftalic de: solvent, catalizator (promotor), debit O_2 și timpul de iradiere. S-au stabilit condițiile optime de reacție cînd conversia în acid naftalic atinge 20%.

3. Metoda analitică de dozare a amestecului acenaften + acid naftalic, pusă la punct de autori are o aplicabilitate generală pentru toate sintezele de acid naftalic, din acenaften, cînd acenaftenchinona nu intervine drept produs final de reacție.

Bibliografie

1. * * * Brevet S.U.A. 2379032. În Chem. Abstr. **39**, 1945, p. 4 631.
2. Krasobitki, B. M., Hotinskaia, E. E. și Ogdaneț, N. În: Ref. Zhur. Khim., 1955, p. 31 613.
3. Graebe, C. și Gfeller, E. În: Ber. Deutsch. Chem. Ges., **25**, 1892, p. 652.
4. Wolff, M. În: Przemysl. Chem. **41**, nr. 7, 1962, p. 389.
5. Sofronie, E., Tărăbășanu-Mihăilă, D. E. și Tărăbășanu-Mihăilă, C. In: Rev. Roum. Chim. (lucrare sub tipar).
6. Hochanadel, C. J. și Gharmleg, J. A. În: J. Chem. Phys., **25**, 1953, p. 880.



M. Floarea și Gh. Russo

Obținerea seleniului și a telurului din nămolul rezultat la purificarea gazelor sulfuroase din industria acidului sulfuric

Necesitățile actuale, mereu crescînde de telur pur pentru industria electronică, electrotehnică, metalurgică, chimică etc., precum și lipsa unor minereuri bogate în telur au impus intensificarea cercetărilor pentru obținerea acestui element din diferite subproduse sau deșeuri ale unor procese chimice din industria metalurgică și chimică. Procedeele de extracție a telurului din deșeuri sînt diferite și depind de complexitatea materialelor ce se prelucrează, precum și de conținutul în telur al acestora. Astfel, prin prelucrarea hidrometalurgică a concentratelor de metale neferoase cu diferiți agenți de dizolvare (NaOH, HCl, H_2SO_4), telurul trece aproape total în soluție [1]. În funcție de conținutul inițial în telur al materialului tratat cu acizi sau alcalii, rezultă soluții acide sau alcaline, bogate sau sărace în telur. Din soluțiile acide bogate, telurul se extrage prin reducere cu bioxid de sulf, iar din cele alcaline, prin electroliză.

În cazul soluțiilor sărace (care conțin mai puțin de 1 g/l telur), pentru a evita operațiile de concentrare, s-au studiat posibilitățile de cementare selectivă a telurului din soluții acide și alcaline [2, 5]. S-a constatat că extragerea totală a telurului din soluțiile acide, cu un conținut de 0,5 g/l Te, se poate realiza folosind ca agent de cementare pulbere de fier în exces, iar din soluțiile alcaline sărace, folosind ca agent de cementare pulbere de zinc în exces.

În nămolul anodic rezultat la rafinarea electrolitică a cuprului, telurul se găsește alături de seleniu sub formă de telururi de aur, de argint, de cupru etc. Din acest nămol, telurul se extrage prin prăjire oxidativă, urmată de lesiere [3].

Prin prăjire oxidativă, telurul trece sub formă de teluriți, care sînt solubili în soluție de NaOH, cu formare de telururi de sodiu. Din această soluție se separă apoi telurul tehnic, prin precipitare cu bioxid de sulf.

O altă sursă pentru obținerea telurului și a seleniului o constituie nămolul rezultat la purificarea gazelor sulfuroase obținute prin prăjirea piritelor, în fabricile de acid sulfuric. În instalația de purificare a gazelor sulfuroase, care conțin ca impurități TeO_2, SeO_2, As_2O_3 etc., datorită mediului umed și reducător (prezența SO_2), TeO_2 și SeO_2 sînt reduse la seleniu și la telur elementar, depunîndu-se, împreună cu pulberile din gaze, sub formă de nămol, în turnul de desprăfuire și în filtrele electrice [4].

Lucrarea de față și-a propus să studieze posibilitatea extragerii seleniului și a telurului din acest nămol.

În acest scop, pentru experiențe, s-au folosit trei sorturi de nămol, a căror compoziție procentuală este dată în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Sorturi de nămol	Compoziția, %					
		Te	Se	As	Fe	SiO_2	Pb
1	Sortul 1	0,080	0,40	25,1	35,9	3	2,3
2	Sortul 2	0,01	1,78	25—35%	35,41	12,1	0,3
3	Sortul 3	0,03	10,0	20,0	10,20	40	3

Ținînd seama de procedeele de extragere a seleniului și a telurului indicate de literatura de specialitate [3, 5, 6], autorii și-au propus extragerea seleniului și a telurului din nămol prin clorurare indirectă. S-au folosit pentru aceasta clorura de var și hipocloritul de calciu tehnic, substanțe avînd acțiune de clorurare, precum și de oxidare.

La amestecarea nămolului cu hipoclorit de calciu sau cu clorură de var, la rece, datorită umidității nămolului în prezența H_2SO_4, au loc următoarele reacții:

$$Ca(OCl)_2 + \xrightarrow{2H^+} Ca^{2+} + 2HOCl, \quad (1)$$

$$HOCl \rightarrow HCl + O, \quad (2)$$

$$HOCl + HCl \rightarrow H_2O + Cl_2. \quad (3)$$

Seleniul și telurul se oxidează parțial, iar parțial se clorurează după reacțiile:

$$Se + 2\,O \longrightarrow SeO_2, \quad (4)$$

$$Te + 2\,O \longrightarrow TeO_2, \quad (5)$$

$$Se + 2\,Cl_2 \longrightarrow SeCl_4, \quad (6)$$

$$Te + 2\,Cl_2 \longrightarrow TeCl_4. \quad (7)$$

Ambele combinații ale seleniului și ale telurului sînt solubile la cald în soluții de acid clorhidric concentrat.

Celelalte elemente din compoziția nămolului se comportă diferit în aceste condiții. Astfel, As_2O_3 în mediu umed oxidant trece în As_2O_5, respectiv în H_3AsO_4:

$$As_2O_3 + 2\,O \longrightarrow As_2O_5, \quad (8)$$

$$As_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4, \quad (9)$$

Tabela 2

Nr. crt.	Nămol uscat	$Ca(OCl)_2$, g	HCl 10%, ml	Apă pentru extracție, ml	Apă de spălare, ml	Te în probă, (g)	Te extras, (g)	Randament de extracție Te, %	Se în probă, (g)	Se extracție, (g)	Randament de extracție, (%)
1	200	15	70	300	300	0,160	0,1322	82,62	0,80	0,7888	98,6
2	200	20	70	300	300	0,160	0,1464	91,50	0,80	0,7896	98,7
3	200	25	70	300	300	0,160	0,1564	97,75	0,80	0,7904	98,8
4	200	30	70	300	300	0,160	0,1580	98,65	0,80	0,7928	99,1
5	200	35	70	300	300	0,160	0,1582	98,88	0,80	0,7928	99,1
6	200	40	70	300	300	0,160	0,1584	99,00	0,80	0,7952	99,4

Tabela 3

Nr. crt.	Nămol uscat, g	$Ca(OCl)_2$, g	HCl concentrat tehnic, ml	Apă, (ml)	NaOH tehnic 50 g/l, ml	Na_2CO_3 50 g/l, ml	Te în probă, g	Te extras, g	Randament de extracție, %
1	200	30	100	800	900	900	0,16	0,1320	82,62
2	200	40	50	1 000	800	900	0,16	0,1372	85,75
3	200	50	50	1 000	800	900	0,16	0,1382	86,37
4	200	60	50	1 000	800	900	0,16	0,1464	91,50
5	200	70	50	1 000	800	900	0,16	0,1502	93,87

care reacționează cu ionii de calciu după reacția:

$$AsO_4^{3-} + 3Ca^{2+} \longrightarrow Ca_3(AsO_4)_2, \qquad (10)$$

rezultînd un precipitat insolubil care se îndepărtează prin filtrare. Fe_2O_3 și oxizii neferoși, se solubilizează parțial și trec în soluție, iar restul rămîne neatacat și se înlătură cu reziduul prin filtrare.

Pentru stabilirea condițiilor optime de extragere a seleniului și a telurului din nămol, s-a lucrat cu probe de cîte 200 g nămol uscat care au fost amestecate la rece cu cantități variabile de hipoclorit de calciu. Probele de nămol amestecate cu hipoclorit de calciu au fost lăsate 24 de ore pentru desăvîrșirea reacțiilor, după care s-a făcut o leșiere la cald, cu o soluție de Na_2CO_3 5%.

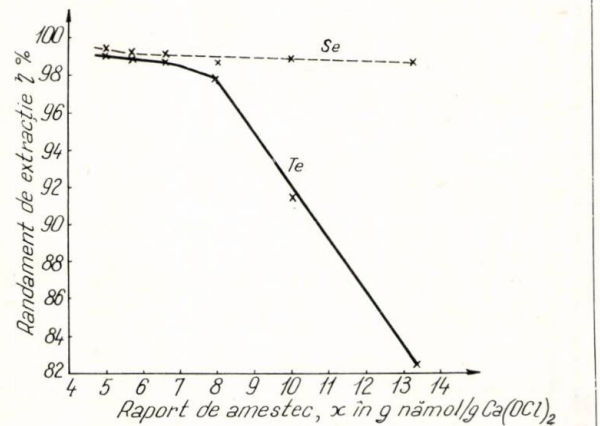


Fig. 1. Variația randamentului de extracție a selenului și a telurului, în funcție de raportul de amestec x; x = g nămol/g $Ca(OCl)_2$.

Seleniul și telurul din diferitele combinații din nămol trec, în timpul leșierii, în soluție sub formă de selenit și de telurit de sodiu, după reacțiile:

$$TeCl_4 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2TeO_3 + 4NaCl + 3CO_2, \qquad (11)$$

$$SeCl_4 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SeO_3 + 4NaCl + 3CO_2, \qquad (12)$$

$$TeO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2TeO_3 + CO_2, \qquad (13)$$

$$SeO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SeO_3 + CO_2 \qquad (14)$$

Cationii metalici existenți în nămol rămîn în reziduu, în cea mai mare parte, ca precipitat insolubil.

Soluția alcalină obținută prin filtrare a fost acidulată cu HCl pînă la $pH = 5,5$, pentru a precipita TeO_2:

$$Na_2TeO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2TeO_3 + 2NaCl, \qquad (15)$$

$$H_2TeO_3 \longrightarrow TeO_2 + H_2O. \qquad (16)$$

Precipitatul de TeO_2 se separă prin filtrarea soluției în care au rămas combinațiile selenului și din care se separă acesta prin reducere cu bioxid de sulf.

Precipitatul de TeO_2 se spală cu apă distilată, se aduce în soluție, la cald, cu HCl concentrat, apoi se corectează concentrația soluției la 10% HCl și se precipită telurul prin barbotare cu bioxid de sulf.

Din cercetările experimentale s-a constatat că randamentul maxim de extragere a seleniului și a telurului s-a realizat la tratarea nămolului cu hipoclorit de calciu la un raport de amestec x, (nămol: hipoclorit de calciu) de 5:1.

Totuși, după cum rezultă din tabela 2 și din figura 1, se poate lucra și cu raporturi de amestec mai

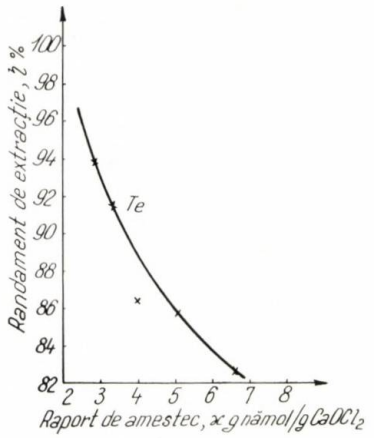


Fig. 2. Variația randamentului de extracție a telurului, în funcție de raportul de amestec x; x = g nămol/g $CaOCl_2$.

mari, de pînă la 6,66, fără a influența sensibil randamentul de extracție.

S-au efectuat, de asemenea încercări de extragere a seleniului și a telurului prin tratarea nămolului cu clorură de var. S-a constatat că pentru a obține randamente de extracție, a seleniului și a telurului din nămol, apropiate de cele obținute la tratarea nămolului cu hipoclorit de calciu, este necesar să se lucreze cu raporturi de amestec (nămol: clorură de var) mult mai mici. (tabela 3 și fig. 2). În afară de aceasta, clorura de var, fiind impurificată cu clorura de calciu, aceasta trece în soluție și, la precipitarea seleniului cu bioxid de sulf, va precipita ca sulfat de calciu și va impurifica seleniul, necesitînd o operație suplimentară de purificare chimică.

Concluzii

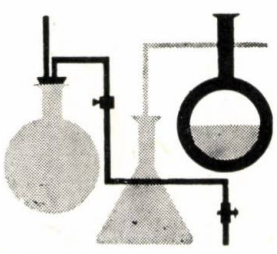
1. Se prezintă un procedeu original pentru extragerea telurului și seleniului din nămolul rezultat la purificarea gazelor sulfuroase din fabricile de acid sulfuric, folosind agenți cloruranți solizi, hipoclorit de calciu și clorură de var.

2. Procedeul prezentat simplifică instalația și tehnologia, prin evitarea operației de dezarseniere, arsenul îndepărtîndu-se sub formă de $Ca_3(AsO_4)_2$.

3. Extragerea seleniului și a telurului este cantitativă, randamentul avînd valori de 99,00% pentru telur și 99,40% pentru seleniu.

Bibliografie

1. Plaskin, I. N. și Juhtanov, D. M. Hidrometalurghia, Metalurghizdat, Moscova, 1949, p. 98–138.
2. Moscovici, A., Măricuță, N. și Cocoșco, E. Extracția telurului din soluții acide și alcaline. În: Rev. de Chimie nr. 12, 1966, p. 751–757.
3. Goldstein, I. Extragerea seleniului și a telurului din subprodusele metalurgiei neferoase. În: Revista de Chimie nr. 3, 1963, p. 164–168.
4. Ionescu, T. Tehnologia chimică generală, 1956.
5. Kalanova, L. M. și Teplikov, B. V. Extragerea seleniului și telurului din soluții sărace prin cementare. În: Țvet. met., **37**, nr. 7, iul. 1964, p. 65.
6. Usenova, Z. M., Mamonova, G. F. și Erdenbaieva, M. I. Separarea seleniului, telurului și a sulfului din produse de distilare. În: J. Neorg. Himii, **9**, nr. 7, iul. 1964.



M. Ienciu

REDUCEREA CU GAZ METAN A SULFURII DE CUPRU

Cuprul, ca și multe alte metale neferoase, se extrage în cea mai mare măsură din minereuri sulfuroase. Din această cauză studiile efectuate asupra comportării sulfurilor sale în mediu reducător sau oxidant prezintă o importanță deosebită pentru metalurgia lui.

În natură, compușii cuprului cu sulful se întîlnesc sub formă de minerale: calcozina Cu_2S, covelina CuS, calcopirita și alte sulfuri polimetalice.

Calcozina se caracterizează printr-o mare stabilitate la temperaturi ridicate, are mai multe stări alotropice, se topește la temperatura de 1 130°C și este puțin solubilă în cupru topit.

Covelina cristalizează în sistemul hexagonal, prezintă o structură cu o configurație complicată și stratificată, este instabilă și se descompune în vid la 400°C. Se consideră că CuS se topește la temperatura de 1 110°C cu degajare de sulf.

Stadiul actual al problemei

Cercetări asupra reducerii sulfurilor de cupru cu reducători solizi, lichizi și gazoși sînt puțin numeroase, ele fiind efectuate în scopul stabilirii unor constante termodinamice și analizării comportării diferiților compuși în procesele din pirometalurgia acestui metal.

Reducerea Cu_2S cu hidrogen. Conform datelor unui mare număr de autori, reacția de reducere a Cu_2S cu hidrogen se desfășoară complet la temperatura de 600°C. Așa cum arată Hampe [1], Cu_2S se reduce total la încălzirea la roșu, iar Philips [2] a determinat că temperatura de reducere a Cu_2S este de 600°C.

Pe baza echilibrului reacției de reducere cu hidrogen a Cu_2S, au fost calculate [3, 4, 5] următoarele expresii pentru determinarea constantei de echilibru.

$$\log K_p = -\frac{1429}{T} + 1{,}693 \quad (650—1\,000°C)$$

$$\log K_p = -\frac{1214}{T} + 1{,}393$$

$$\Delta G^0 = 13\,400 + 21{,}86\,T \log T - 2{,}7210^{-3} T^2 - 63{,}64\,T$$

Reducerea Cu_2S cu carbon. Lucrările experimentale asupra condițiilor de reducere a sulfurilor de cupru cu carbon au pus în evidență anumite greutăți care nu permit ca acest proces să se realizeze pe cale industrială.

Astfel, după calculele efectuate de Gherasimov [7] asupra echilibrului reacției de reducere a Cu_2S cu carbon, pe baza metodei propusă de Paravano și Melquori, se apreciază că niciodată această combinație nu se reduce cu carbon în lipsa gazelor oxidante sau reducătoare.

O problemă specifică sistemului Cu—S, care necesită o analiză mai atentă pentru a elucida cauzele unor fenomene observate în timpul reducerii sulfurii cu gaz metan, este mecanismul disocierii celor două sulfuri.

Conform cunoștințelor actuale asupra fenomenelor de disociere, se consideră că în cazul sistemului Cu—S există două scheme ale procesului.

Procesul de disociere cu separarea sulfului, favorizat de temperaturi înalte:

$$4CuS \rightarrow 2Cu_2S + S_2$$

Procesul de disociere cu separarea metalului, favorizat de temperaturi joase:

$$Cu_2S \rightarrow Cu + CuS$$

Prin urmare, la încălzire, combinația CuS are tendința de a trece în Cu_2S, punînd în libertate sulful, iar prin răcire combinația Cu_2S, care devine metastabilă, se transformă în CuS, punînd în libertate metalul.

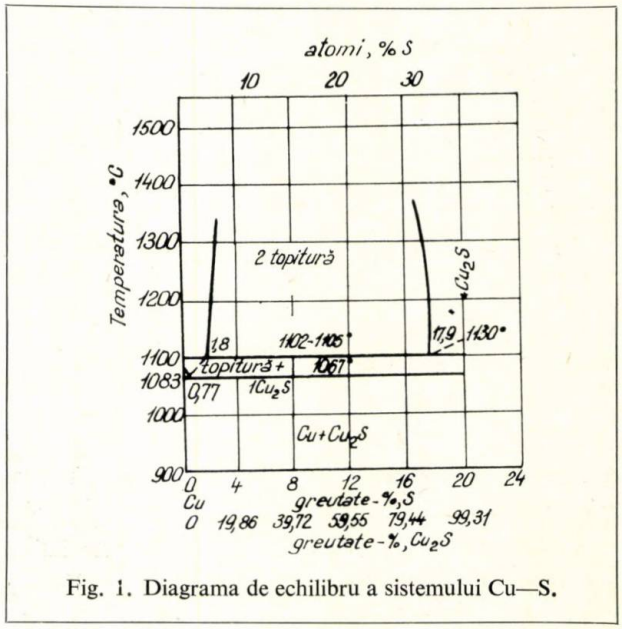


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului Cu—S.

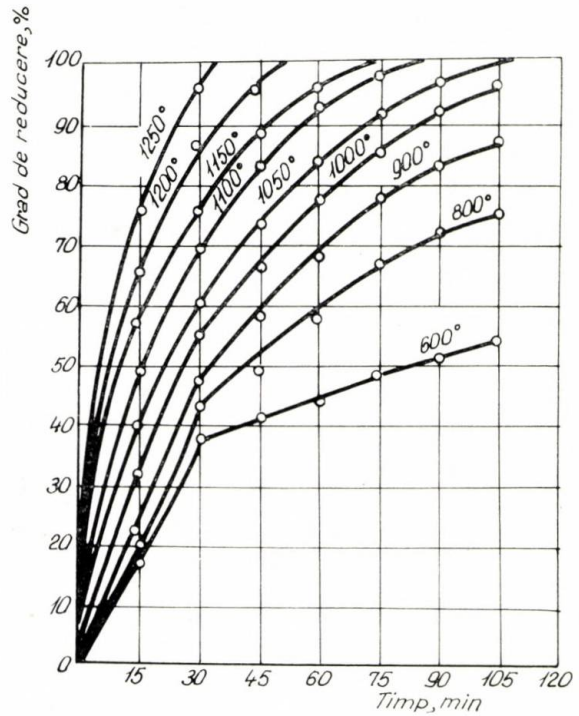


Fig. 2. Variația gradului de reducere a CuS cu gaz metan în funcție de timp.

Acest fenomen de depunere a cuprului la răcirea înceată a calcozinei este cunoscut și explică în mare măsură cauza apariției cuprului în natură sub formă de pepite.

Proprietatea de a se separa cupru fibros nu este specifică numai topiturilor de sulfură de cupru, ci și matelor, unde, de altfel, acesta a fost observat.

Analizînd diagrama de echilibru a sistemului Cu—S prezentată în figura 1, se constată că sulfura cuproasă este foarte puțin solubilă în cupru lichid, pînă la 1,8% sulf la 1 105°C. Prin mărirea ulterioară a conținutului de sulf, lichidul se separă în două faze: o soluție de sulf în cupru, care conține 1,8% sulf, și o soluție de Cu_2S saturată cu cupru, care conține pînă la 17,9% cupru. La scăderea temperaturii, soluția de sulf în cupru se descompune în cupru metalic și Cu_2S, formînd un eutectic la 1 067°C, care conține 0,77% S.

De asemenea, din diagrama de echilibru rezultă că în stare solidă nu există miscibilitate între cupru și sulfurile sale.

Pe baza analizei echilibrului sistemului Cu—S se poate afirma că, în timpul procesului de reducere, la temperaturi mai mari de 1 105°C, topitura va fi separată în două straturi (stratul superior fiind soluția lichidă de Cu în Cu_2S), favorizîndu-se în acest mod reducerea Cu_2S chiar prin metoda trecerii gazului reducător peste proba de redus.

Rezultatele experimentale privind reducerea CuS cu gaz metan

Încercările experimentale au fost efectuate într-o instalație cu circulație continuă a gazului metan. Metoda prezintă avantajul de a asigura un curent neîntrerupt de gaz metan, permite eliminarea continuă a gazelor rezultate în urma procesului de reducere și menține în jurul probei o compoziție omogenă a reducătorului. Instalația folosită este identică cu cea utilizată la reducerea PbS cu gaz metan [8].

În timpul desfășurării reacțiilor de reducere s-a evitat pătrunderea aerului în camera de reacție, pentru a nu se modifica rezultatele experimentale.

Timpul de menținere a probei în cuptor a variat între 60 și 120 min, efectuîndu-se analiza continuă a gazelor care părăsesc zona de reacție. Pentru analiza gazelor s-a folosit un absorbant care avea următoarea compoziție: 40 g/l acetat de sodiu, 16 g/l acetat de zinc, 16 g/l acetat de plumb, 2 cm^3/l acid acetic. Din 15 în 15 min, vasul de absorbție era decuplat de la instalație cu ajutorul unui robinet cu trei căi, iar cantitatea de sulf reținută a fost determinată prin metoda iodometrică. Această metodă de analizare a gazelor oferă avantajul că desfășurarea procesului de reducere poate fi observată după cantitatea de sulfură de zinc sau plumb depusă.

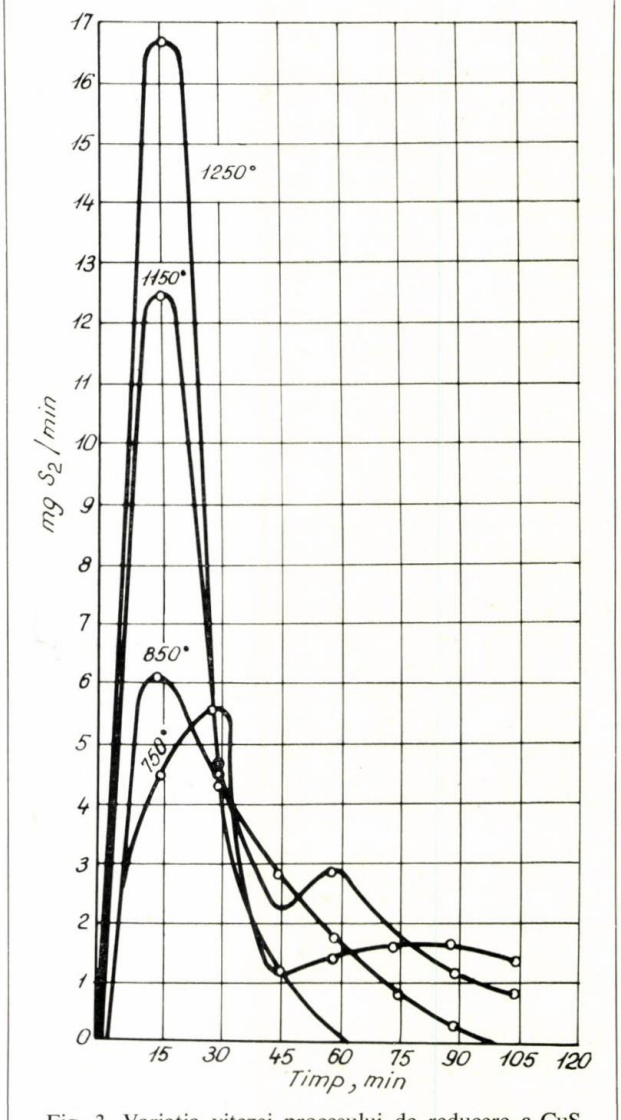


Fig. 3. Variația vitezei procesului de reducere a CuS cu gaz metan în funcție de timp.

Gazul metan necesar reducerii, înainte de a intra în tubul de reacție, era purificat în vase spălătoare, iar debitul a fost măsurat cu un fluometru etalonat, astfel încît eroarea de măsurare să nu depășească 0,05 ml.

În majoritatea experiențelor, debitul de gaz metan s-a menținut constant 3,06 l/h cu excepția încercărilor de determinare a influenței sale asupra gradului de reducere.

Sulfura de cupru folosită în experiențe a fost preparată prin precipitare cu ajutorul hidrogenului sulfurat dintr-o soluție de acetat de cupru. Precipitatul obținut după filtrare s-a supus operației de uscare într-o etuvă obișnuită la circa 175°C, pentru a elimina în întregime umiditatea. Sulfura de cupru obținută a avut un conținut de sulf de 33,2%.

Pentru a determina influența diferiților factori asupra procesului de reducere s-au variat pe rînd temperatura, debitul de gaz metan, durata, cantitatea de sulfură, menținînd constante toate celelalte condiții.

Rezultatele experimentale privind reducerea sulfurii de cupru cu gaz metan sînt prezentate în figurile 2 și 3.

Influența temperaturii, a duratei și a debitului asupra cineticii reducerii sulfurii de cupru cu gaz metan

Gradul de reducere. Gradul de reducere este în funcție de durata și de temperatura procesului; cu cît temperatura este mai ridicată, cu atît gradul de reducere este mai mare și durata este mai mică.

Analizînd rezultatele experimentale obținute și avînd în vedere faptul că sulfura supusă reducerii are o tensiune de disociere ridicată, se pot enunța următoarele aspecte mai importante:

— La temperaturi coborîte, 600—900°C, gradul de reducere după un timp scurt atinge o valoare de pînă la 50%, apoi creșterea sa este foarte înceată. Această variație a gradului de reducere în timp se explică astfel: la începutul procesului de reducere, sulfura superioară începe să se disocieze, eliminînd sulful și transformîndu-se în sulfură inferioară; sulful rezultat din disociere, în prezența gazului reducător, poate forma hidrogenul sulfurat și sulfura de carbon. Această ipoteză este confirmată de calculul termodinamic, care arată că ordinea de desfășurare a reacțiilor la aceste temperaturi este următoarea: 1, 4, 8, 6, 9. De asemenea, este posibil să se desfășoare și reacția directă dintre gazul reducător și sulfura de redus, deoarece probabilitatea de desfășurare a reacțiilor 1 și 4 este mai mare decît probabilitatea de desfășurare a reacției 8.

— La temperaturi ridicate, peste 950°C, reducerea devine aproape totală, iar durata procesului se micșorează foarte mult. Astfel, de exemplu, dacă la temperatura de 1 000°C este necesar un timp de 120 min pentru a obține o reducere totală, la temperatura de 1 250°C procesul de reducere se termină după o durată de numai 45 min.

— Curbele care reprezintă gradul de reducere în funcție de timp prezintă o inflexiune la fel ca și în cazul reducerii sulfurilor inferioare. Viteza de reacție crește pe măsura dezvoltării suprafeței de reacție pînă la un maxim, apoi începe să scadă proporțional cu micșorarea suprafeței respective. Toate acestea sînt argumente în favoarea ipotezei potrivit căreia combinarea reducătorului cu sulful nu are loc în faza gazoasă, ci în stratul de adsorbție.

— Rezultatele experimentale privind viteza reacțiilor de reducere (fig. 3) arată că la temperaturi joase, 600—800°C, procesul începe cu o viteză mare, ajungîndu-se după o durată scurtă la un maxim, apoi începe să scadă. Scăderea vitezei de reacție atinge un minim, iar în continuare crește pînă la un maxim, și după aceea începe din nou o micșorare a vitezei de reacție pînă la valoarea zero. Deci, în timpul procesului de reducere, viteza de reacție atinge două maxime. Acest lucru confirmă faptul că la temperaturi joase procesul de reducere se desfășoară în două stadii: $CuS \rightarrow Cu_2S \rightarrow Su$.

La temperaturi ridicate, maximul vitezei reacțiilor se atinge după o durată mică a procesului. După acest maxim, viteza scade continuu, ajungînd în final la valoarea zero — fenomen analog tuturor reacțiilor autocatalitice. În aceste condiții experimentale, nu se sesizează desfășurarea procesului de reducere în trepte, însă dacă se analizează cu mai multă atenție rezultatele obținute, se constată că acest fenomen are loc. Astfel, de exemplu, dacă se cercetează valorile determinate pentru viteza reacțiilor de reducere la temperatura de 1 150°C și se consideră că durata de 15 min este suficientă pentru reducerea CuS la Cu_2S, se apreciază că adevăratul maxim al vitezei se atinge după 30 min, pentru reducerea Cu_2S la Cu. Recalculînd în aceste condiții, gradul de reducere a Cu_2S la cupru, se obțin valorile prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Durata procesului	15	30	45	60	75	90
Pierderi S_2 mg	19	82,9	125,2	152,8	161,5	164,5
Viteza reacției de reducere	1,27	4,16	2,82	1,84	0,78	0,2
Gradul de reducere	11,4	49,8	75,2	91,8	97,6	98,8

Curbele din figura 2 prezintă la temperaturi joase o inflexiune, apoi o întrerupere marcată de terminarea reacției de reducere a CuS la Cu_2S și începutul desfășurării reacției de reducere a Cu_2S la cupru. În final, din nou curba recapătă forma inițială, ceea ce arată că are loc reacția de reducere a Cu_2S la cupru. La temperaturi mai ridicate, curbele care reprezintă gradul de reducere în funcție de durata procesului prezintă o singură inflexiune, demonstrînd astfel că reacția de reducere a CuS la cupru se desfășoară la fel cu reacția de reducere a sulfurilor inferioare.

— O altă observație interesantă în desfășurarea procesului de reducere a CuS la Cu a fost constatată în cazul răcirii probei în curent de gaz metan. Astfel, dacă reacția de reducere a CuS cu gaz metan a fost condusă la temperatura de 900°C și după menținerea la această temperatură la durata stabilită, proba s-a răcit în curent de gaz metan; în domeniul temperaturilor de 600—900°C nu s-a constatat nici o degajare de hidrogen sulfurat sau sulfură de carbon. Cînd se ajunge însă la temperatura de 600°C, se observă o

degajare intensă de hidrogen sulfurat și sulfură de carbon. Acest fenomen se explică prin faptul că, la temperatura de 900°C, aproape întreaga cantitate de CuS s-a transformat în Cu_2S și parțial a avut loc și reacția de reducere a Cu_2S la Cu. Deci, în sistem la temperatura de 900°C sînt două faze: Cu și Cu_2S; la răcirea probei în curent de gaz metan, reacția de reducere a Cu_2S la Cu a devenit extrem de lentă, viteza de desfășurare a ei neputîndu-se măsura. Cînd temperatura a ajuns la 600°C, începe să se desfășoare reacția de disociere a Cu_2S în Cu și CuS. La rîndul ei, CuS intră în reacție cu hidrogenul rezultat din disocierea gazului metan sau cu gazul metan apărînd din nou în sistem fazele Cu_2S și Cu. Acest proces se repetă în intervalul de temperatură 550—600°C.

Dacă proba de CuS este supusă procesului de reducere și este încălzită în curent de gaz metan pînă la temperatura necesară, se observă o aglomerare a Cu_2S. Granulele de Cu_2S obținute în urma aglomerării se acoperă cu o peliculă de negru de fum extrem de rezistent, care împiedică desfășurarea în continuare a procesului de reducere.

Influența temperaturii. Menținînd constanți toți factorii care influențează procesul de reducere și variind temperatura, se constată:

— Procesul de reducere a CuS începe încă de la temperaturi joase, 600°C, desfășurîndu-se destul de rapid pînă la atingerea unui randament de 50%. În continuare, procesul se desfășoară destul de lent, și la temperaturi de pînă la 800°C atingîndu-se un randament de 70%.

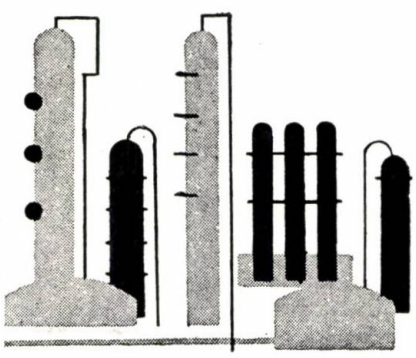
O dată cu creșterea temperaturii (mai ales la temperaturi mai mari de 1 050°C) se observă că reacțiile de reducere se desfășoară cu viteze mari, randamentele realizate ating valori maxime la durate mici. Cu cît temperatura este mai ridicată, cu atît durata procesului este mai mică. Astfel, de exemplu, la temperatura de 950°C, după o durată a procesului de 105 min, randamentul de reducere ajunge la 90,9%, pe cînd la temperatura de 1 200°C, pentru reducerea aproape totală a CuS la Cu este suficient un timp de 60 min.

Pe baza cercetărilor experimentale efectuate se constată că temperatura influențează în mod substanțial gradul de reducere, existînd între acești factori o dependență direct proporțională.

Rezultă, deci, că randamentul optim de reducere a CuS cu gaz metan la Cu se atinge în domeniul temperaturilor 1 100—1 150°C, temperaturi inferioare celor utilizate în mod curent în metalurgia acestui metal.

Bibliografie

1. Hampe, B. În: Hüttenm, **2**, nr. 22, 1870, p. 97.
2. Phillips, L. În: Chem., News **70**, 1894, p. 189.
3. Vagihaski a Sato I. În: Japan. Inst. Met. **16**, 1952, p. 482–486.
4. Kelley, K., În: Ind. Eng. Chem., **33**, 1941, p. 1 314.
5. Britzki, Z., Kapustinski, I. În: Z. Anorg. Chem., **205**, 1932, p. 110.
6. Parravano, Malquori. În: Gazz chim. Ital., **58**, 1928, p. 278.
7. Gherasimov, A. S. Vosstanavlenie poluserniskoi medi vodorod, Ghințvetmet, 1934.
8. Moise, I., Teza de doctorat, București, 1968.
9. Moise, I., Termodinamica reacțiilor de reducere a Cu_2S și CuS cu gaz metan. În: Rev. Chim. **21**, nr. 9, 1970, p. 537.



C. Strătulă, Gh. Sorescu şi F. Dimache

INFLUENŢA ELECTROLIŢILOR ASUPRA CURBELOR DE ECHILIBRU ÎN EXTRACŢIA LICHID-LICHID CU SOLVENŢI PRACTIC NEMISCIBILI

Extracţia lichid-lichid reprezintă un procedeu de separare care se bazează pe diferenţa de solubilitate a componenţilor unui amestec lichid într-unul sau în mai mulţi solvenţi. Cazul cel mai simplu de extracţie este cel în care, dintr-un sistem format din doi componenţi A şi C, complet miscibili între ei, se urmăreşte separarea unuia dintre ei, de exemplu A, cu ajutorul unui al treilea component B, numit solvent, în care componentul C este mult mai solubil decît A. Dacă componentul A este însă practic insolubil în solventul B, înseamnă că extracţia se realizează cu solvent nemiscibil.

Extracţia cu solvenţi presupune o amestecare a componenţilor iniţiali A şi C cu solventul B şi apoi separarea celor două faze lichide distincte. În cazul unui solvent practic nemiscibil, faza numită extract conţine întreg solventul şi o parte din componentul C, iar faza numită rafinat conţine întreg componentul A şi o parte din C. Componentul C se repartizează între cele două faze lichide la echilibru, după un anumit coeficient de repartiţie K, caracteristic pentru componenţii ce formează sistemul la presiunea şi la temperatura de lucru. Astfel, prin această operaţie de extracţie se realizează un anumit grad de separare între componenţii amestecului iniţial, grad ce depinde de cantitatea de solvent B, de numărul de repetări ale operaţiei iniţiale pentru faza de rafinat rezultată din prima operaţie şi de coeficientul de repartiţie K. Un solvent folosit în extracţie este cu atît mai bun cu cît coeficientul de repartiţie K este mai mare. De aceea, cunoaşterea unor metode de mărire a acestor coeficienţi prezintă un interes practic deosebit.

Plecînd de la unele date din literatura de specialitate [1, 2] referitoare la influenţa electroliţilor asupra curbelor de echilibru lichid-vapori şi efectuînd o serie de determinări experimentale, autorii au elaborat un studiu cantitativ al influenţei electroliţilor asupra curbelor de echilibru în extracţia lichid-lichid.

În acest scop au fost determinate experimental curbele de echilibru pentru sistemul benzen-fenol-apă, cu şi fără electrolit. S-a ales acest sistem deoarece problema eliminării şi a recuperării fenolului din apele reziduale industriale prezintă un interes practic deosebit, mai ales în cazul apelor reziduale ce provin de la instalaţiile de fabricare a fenolului prin metoda topirii alcaline, care pot conţine sulfat de sodiu pînă la 10—20% gr.

Studiul influenţei electroliţilor asupra curbei de echilibru, adică asupra distribuţiei fenolului între cele două faze (faza solvent şi faza apoasă), s-a făcut în două direcţii:

— influenţa naturii electrolitului;

— influenţa concentraţiei acestuia.

Pentru aceasta s-au făcut determinări de curbe de echilibru fără electrolit şi în prezenţa acestuia. Ca electrolit s-au folosit clorura şi sulfatul de sodiu în concentraţie de 5 şi de 10% gr. Toate determinările s-au făcut la temperatura de 24°C, folosind o soluţie apoasă de fenol de concentraţie 2% greutate.

Echilibrele s-au realizat în pîlnii obişnuite de separare, dozarea fenolului în faza apoasă făcîndu-se cu ajutorul soluţiei de bromură — bromat, fenolul fiind trecut, în urma unei reacţii de substituţie cu brom elementar, în tribromfenol greu solubil; în faza solvent concentraţia fenolului s-a determinat prin bilanţ material.

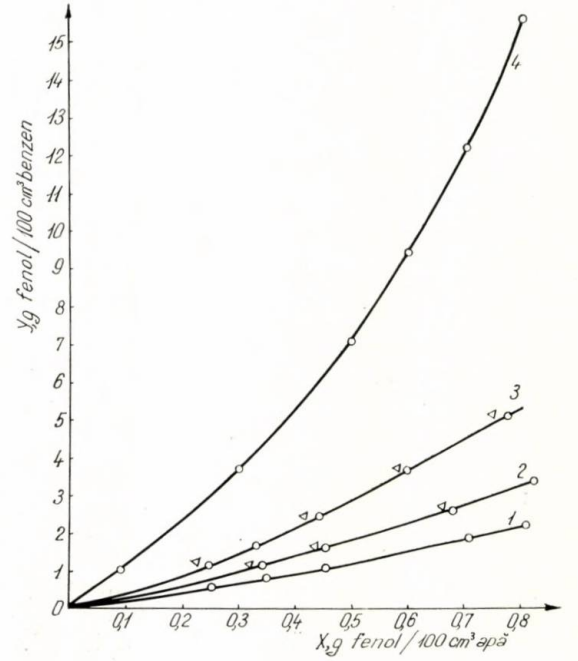


Fig. 1. Curbele de echilibru ale sistemului benzen-fenol-apă:

1 — fără electrolit; *2* — cu 5% gr. NaCl; *3* — cu 10% gr. NaCl; *4* — cu 20% gr. NaCl; ∇ — Puncte de echilibru în prezenţă de 5 şi 10% gr. NaCl.

Tabela 1

X g. fenol / 100 cm³ apă	0% gr. Na Cl		5% gr. Na Cl			10% gr. Na Cl			20% gr. Na Cl			H'
	Y_0 g. fenol / 100 cm³ benz.	$K_0 = \frac{Y_0}{X}$	Y g. fenol / 100 cm³ benz.	$K = \frac{Y}{X}$	$\frac{K-K_0}{K_0} \cdot 100$	Y g. fenol / 100 cm³ benz.	$K = \frac{Y}{X}$	$\frac{K-K_0}{K_0} \cdot 100$	Y g. fenol / 100 cm³ benz.	$K = \frac{Y}{K}$	$\frac{K-K_0}{K_0} \cdot 100$	
0,2	0,450	2,250	0,625	3,125	38,9	0,85	4,25	88,8	2,18	10,90	384	0,368
0,4	0,975	2,440	1,375	3,440	40,9	2,05	5,13	110,5	5,08	12,70	457	0,385
0,6	1,550	2,585	2,275	3,790	46,6	3,46	5,76	122,5	9,35	15,58	503	0,423
0,8	2,150	2,690	3,280	4,100	52,5	5,25	6,56	144,5	15,50	19,40	622	0,470

Analizînd rezultatele obținute (curbele din figura 1 și tabela 1) se constată următoarele:

— cei doi electroliți influențează puternic creșterea coeficientului de repartiție a fenolului între benzen și apă;

— pentru aceeași concentrație a fenolului în faza apoasă, creșterea coeficientului este cu atît mai mare, cu cît concentrația electrolitului în soluția apoasă este mai mare; conform datelor din tabela 1, coeficientul de repartiție crește de la 2,69 la 19,4, cînd concentrația electrolitului crește de la 0 la 20% gr;

— pentru aceeași concentrație de electrolit, coeficientul de repartiție crește cu creșterea concentrației fenolului în soluția apoasă;

— nu există deosebiri importante în ceea ce privește intensitatea acțiunii celor doi electroliți în direcția creșterii coeficientului de repartiție. Se observă totuși că la aceeași concentrație de electrolit, exprimată în procente greutate, sulfatul de sodiu are o influență mai mare asupra creșterii coeficientului decît clorura de sodiu.

Creșterea coeficientului de repartiție a fenolului între solvent și apă, în prezență de electrolit, se explică prin efectul de micșorare a solubilității fenolului în apă la adăugarea de electrolit.

În literatura de specialitate [3], fenomenul de scădere a solubilității unui neelectrolit în soluție apoasă prin adăugare de săruri (electroliți) este cunoscut sub numele de „efect de sărare". Acest fenomen este complicat, el fiind o proprietate caracteristică atît a electrolitului, cît și a substanței a cărei solubilitate este diminuată. Mai mult, s-a constatat că diminuarea solubilității produsă de electrolit urmează adesea următoarea relație empirică:

$$\ln \frac{S}{S_0} = H \cdot c, \qquad (1)$$

unde:

S este solubilitatea neelectrolitului în soluția apoasă de electrolit;
S_0 — solubilitatea neelectrolitului în apă pură;
H — constantă specifică a sistemului;
c — concentrația molală a electrolitului*.

Ținînd seama de legătura ce există între fenomenul de diminuarea solubilității fenolului în apă, în prezență de electrolit, și cel de creștere a coeficientului de repartiție, s-a căutat să se stabilească o corelare a coeficientului de repartiție cu concentrația electrolitului, printr-o ecuație similară ecuației (1). Încercările care s-au făcut pe baza datelor experimentale au arătat că ecuațiile următoare dau rezultate foarte bune:

$$\ln \frac{K}{K_0} = H' \cdot c, \qquad (2)$$

sau:

$$\ln \frac{Y}{Y_0} = H' \cdot c, \qquad (3)$$

unde:

K este coeficientul de repartiție a fenolului între benzen și soluția apoasă de electrolit;
K_0 — coeficientul de repartiție a fenolului între benzen și apă pură;
Y — concentrația fenolului în faza benzen, la echilibru cu faza apoasă de electrolit;
Y_0 — concentrația fenolului în faza benzen, la echilibru cu faza apoasă fără electrolit;
H' — constanta sistemului.

Deoarece în cazul sistemului benzen-fenol-apă coeficienții de repartiție K și K_0 variază cu concentrația fenolului în soluția apoasă X (tabela 1), înseamnă că valoarea constantei H' va depinde de această concentrație. De aceea valoarea ei trebuie calculată la diferite concentrații X. Calculul se face în felul următor:

Pentru o anumită valoare X, de exemplu $X = 0,4$, se citesc, din curbele de echilibru, valorile $Y = 1,375$ (din curba de echilibru cu 5% gr. NaCl) și $Y_0 = 0,975$ (din curba de echilibru fără electrolit). Atunci:

$$K = \frac{Y}{X} = \frac{1,375}{0,4} = 3,44,$$

iar:

$$K_0 = \frac{Y_0}{X} = \frac{0,975}{0,4} = 2,44.$$

Concentrația de electrolit $c = 5\%$ gr. NaCl $= 0,895$ molal. Introducînd aceste valori în ecuația (2) rezultă:

$$H' = \frac{2,3 \lg \frac{3,44}{2,44}}{0,895} = 0,385.$$

* Conform datelor din literatura de specialitate ecuația dă rezultate bune pînă la concentrații de circa 4 molal.

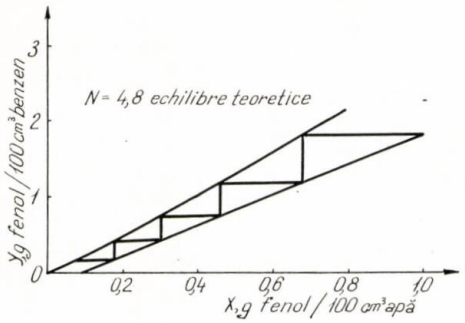


Fig. 2. Trasarea numărului de echilibre teoretice pentru sistemul benzen-fenol-apă cu 0% gr. NaCl.

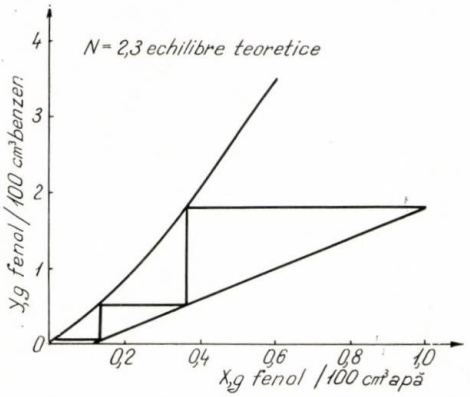


Fig. 3. Trasarea numărului de echilibre teoretice pentru sistemul benzen-fenol-apă cu 10% gr. NaCl.

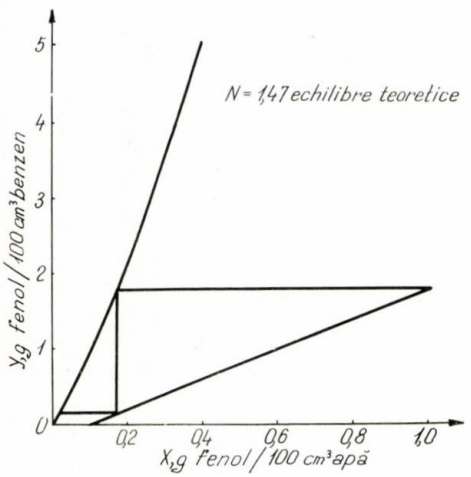


Fig. 4. Trasarea numărului de echilibre teoretice pentru sistemul benzen-fenol-apă cu 20% gr. NaCl.

În același mod se calculează constantele H' și pentru alte concentrații X (tabela 1).

Cunoscînd valorile H' s-a putut calcula, cu ecuația (2), curba de echilibru în prezență de 10% gr. NaCl. Rezultatele obținute au indicat o foarte bună concordanță între curba experimentală și cea calculată. Ca urmare a acestui fapt, ecuația a fost folosită și pentru calculul curbei de echilibru în prezență de 20% gr. NaCl.

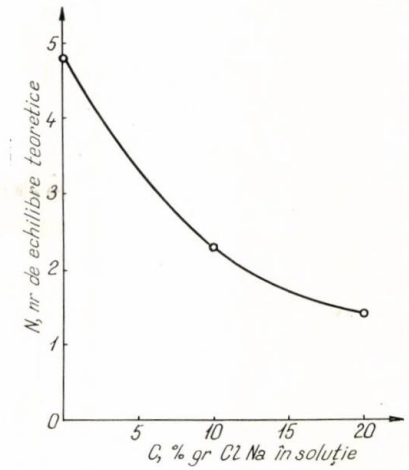


Fig. 5. Variația numărului de echilibre teoretice cu concentrație de NaCl în soluție apoasă.

Pentru a vedea în ce măsură curba calculată este corectă, s-a verificat experimental un punct al acestei curbe. Și de această dată concordanța a fost bună.

Creșterea coeficientului de repartiție a fenolului în prezență de electrolit are o importanță practică deosebită în extracția lichid-lichid, deoarece duce la o scădere simțitoare a numărului de echilibre teoretice necesare realizării unui anumit grad de extracție. De exemplu, pentru realizarea unui grad de extracție a fenolului de 90%, dintr-o soluție apoasă de fenol de concentrație 1% greutate, folosind o rație de solvent de 0,5 l benzen/l apă, numărul de echilibre teoretice determinat prin metoda grafică [1] scade de la 5 la 1,43, cînd concentrația de clorură de sodiu în soluția apoasă crește de la 0 la 20% greutate (fig. 2, 3, 4, și 5).

Concluzii

1. S-au determinat experimental curbele de echilibru pentru sistemul benzen-fenol-apă, cu și fără electrolit.

2. Pe baza acestor curbe s-a studiat influența naturii și a concentrației electrolitului asupra coeficientului de repartiție a fenolului între benzen și apă, constatîndu-se că prezența electrolitului duce la o creștere puternică a acestuia.

3. S-a stabilit o relație care dă variația coeficientului de repartiție cu concentrația electrolitului. Pe baza acestei relații și cunoscînd curba de echilibru a sistemului fără electrolit, precum și curba de echilibru în prezența unei anumite concentrații de electrolit, se pot calcula curbele de echilibru pentru orice concentrație a electrolitului.

Bibliografie

1. Robu, V. I. Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimiei, Ed. didactică și pedagogică, București, 1968.
2. Bogart, M. P. și Brunjes, A. S. În: Chemical Eng. Progress, **44**, nr. 2, 1948.
3. Perry, A. I. În: Chemical engineering's handbook, New York, Mc Graw Hill, 1950.

X. Derlosea

ELEMENTE CONSTRUCTIVE ÎN PROIECTAREA UTILAJELOR CHIMICE EMAILATE ANTIACID

Industria chimică farmaceutică ridică probleme deosebite în construcţia utilajelor chimice. Găsirea unui material cu stabilitate chimică ridicată, asemănătoare sticlei, avînd însă rezistenţa oţelului, a condus la necesitatea fabricării utilajelor chimice emailate.

Oţelul emailat trebuie să satisfacă următoarele condiţii: rezistenţă mecanică, rezistenţă la temperatură şi la variaţii de temperatură, rezistenţă la eroziune, rezistenţă la şocuri mecanice şi rezistenţă la coroziune.

1. Materialele folosite pentru suportul metalic

În cele ce urmează se vor face referiri numai la suportul metalic din oţel.

Cercetările făcute asupra diverselor calităţi de oţeluri au dus la concluzia că oţelurile se pot emaila cu atît mai uşor cu cît procentul de carbon din oţel este mai scăzut. Explicaţia acestui fenomen o dă diagrama Fe — C. Cu cît cantitatea de carbon în oţel creşte, temperatura de transformare a fierului γ în fier α scade. Este cunoscut faptul că solubilitatea carbonului în soluţia solidă γ este mai mare decît în soluţia solidă α. În timpul transformării fierului γ în fier α, care are loc după linia GOS din diagrama Fe — C, carbonul se elimină din soluţie sub formă de oxid şi de bioxid de carbon şi provoacă defecte în email. Deoarece topirea emailului de acoperire pe tabla de oţel se face sub temperatura de 900°C, se preferă oţeluri cu carbonul sub 0,1%, la care punctul A3 se află peste această temperatură.

De conţinutul de carbon în oţel se leagă un alt fenomen care provoacă greutăţi la emailare, şi anume absorbţia de hidrogen în oţel şi eliminarea lui în timpul procesului de emailare. Hidrogenul care ajunge inevitabil în cuptorul de emailare, datorită descompunerii apei de cristalizare din email, este absorbit în mai mare măsură de Fe γ decît de Fe α. Fenomenul este oarecum asemănător cu cel descris mai sus, în cazul carbonului. Distribuţia hidrogenului în oţel este în funcţie de repartiţia carburilor de fier. La oţelurile destinate emailării, se caută o repartiţie cît mai uniformă a acestora, întrucît eliminarea hidrogenului la răcirea oţelului se face în acest caz uniform, pe întreaga suprafaţă emailată şi poate avea loc în timpul cît emailul este încă în stare fluidă, deci fără să provoace defecte.

S-a observat, de asemenea, că deformaţiile oţelului cu procent scăzut de carbon, în urma încălzirilor repetate în vederea topirii straturilor de email, sînt mai mici.

Oţelul folosit în mod curent pentru emailare are următoarea compoziţie chimică: carbon 0,08—0,10%, siliciu 0,19—0,25%, mangan 0,46—0,65%, fosfor maximum 0,03%, sulf maximum 0,03%.

Literatura de specialitate recomandă pentru emailare folosirea oţelurilor necalmate, deoarece suprafaţa oţelului este mai avantajoasă reacţiilor care au loc între email şi oţel. În cazul recipientelor, care lucrează în anumite condiţii de temperatură şi presiune, folosirea acestor oţeluri este însă limitată. În această situaţie se lucrează cu table de oţel la care conţinutul de siliciu este la limita inferioară a oţelurilor calmate.

Un adaos de aluminiu în oţel pentru calmare nu îngreunează emailarea, în schimb micşorează sensibilitatea oţelului la fenomenele de îmbătrînire, mărindu-i în acelaşi timp rezilienţa.

În timpul procesului de emailare, oţelul este supus unui tratament termic de normalizare, în urma căruia modificările sale de structură, datorate deformaţiilor plastice şi sudurii, sînt eliminate. Pentru emailare, oţelul trebuie să aibă o structură feritoperlitică uniformă, cu granulaţie fină. Aceasta se obţine atunci cînd încălzirea oţelului se face rapid, fără a depăşi prea mult punctul Ac3, cînd menţinerea la această temperatură este mică şi cînd răcirea decurge repede.

Un factor tot atît de important în reuşita emailării o constituie calitatea suprafeţei oţelului. Aceasta trebuie să fie curată, lipsită de incluziuni, de stratificări, de suprapuneri de material, de crăpături sau de fenomene de coroziune datorite unor depozitări necorespunzătoare.

Deoarece utilajul chimic (recipientul) nu poate fi supus unei prelucrări mecanice prin prelevare de aşchii, defectele de suprafaţă admise ale tablelor sînt numai cele care pot fi îndepărtate prin polizare sau prin sablare.

2. Elementele constructive

Oţelul emailat este un cuplu de două materiale cu proprietăţi fizice şi mecanice diferite. Proiectarea utilajelor emailate trebuie să aibă în vedere tocmai comportarea diferită în exploatare a celor două materiale. În literatură se indică pentru rezistenţa la compresiune a emailului o valoare de 80—100 kgf/mm^2, iar la întindere rezistenţa de rupere este de numai 7—9 kgf/mm^2. Pentru acest motiv emailul, după solidificarea pe suportul metalic, trebuie să fie într-o stare de compresiune. Aceasta se realizează practic prin fabricarea unor emailuri al căror coeficient de

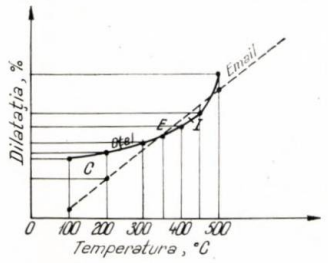


Fig. 1.

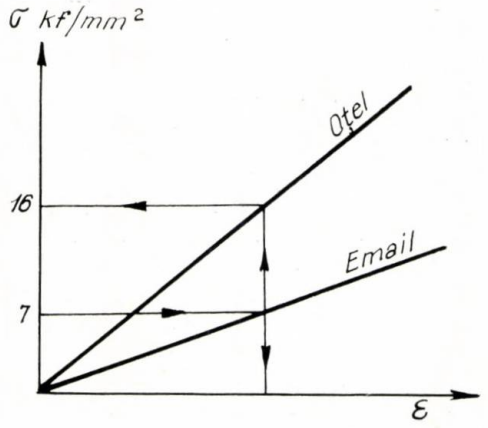


Fig. 2.

dilatare pînă la 300—400°C să fie mai mare decît ale oțelului. În figura 1 se prezintă curba de dilatație a unui email și a unui oțel.

Din diagramă rezultă că în domeniul C emailul este supus la compresiune, iar în domeniul I — la întindere. La intersecția celor două curbe în punctul E, tensiunile dintre email și oțel sînt nule.

Eforturile de compresiune în email trebuie să fie astfel alese, încît în cazul solicitării recipientelor la presiune interioară, în condiții de temperatură, să nu se ajungă în nici un caz la solicitări de întindere în email. Trasînd în același sistem de coordonate funcția $\sigma = E\,\varepsilon$ pentru email și pentru oțel și considerînd că emailul are o comportare perfect elastică pînă la rupere, care se află la o valoare minimă de 7 kgf/mm², s-a observat că această valoare corespunde unei solicitări în oțel de 16—17 kgf/mm² (fig. 2).

În mod practic, nu se ajunge în domeniul de tensiune critică a emailului, deoarece rezistențele admisibile folosite la dimensionarea recipientelor se află sub valoarea de 16 kgf/mm². Aceasta cu atît mai mult cu cît la corpurile recipientelor, grosimea materialului, rezultată din calcul, trebuie majorată, pentru înlăturarea deformațiilor ce apar atunci cînd utilajul este încălzit în vederea topirii emailului pe suportul metalic.

În tabela 1 se dau cîteva exemple de grosimi de table adaptate pentru corpurile recipientelor.

Valorile din tabelă sînt informative. La adoptarea unei anumite grosimi trebuie să se aibă în vedere forma utilajului, existența capacului demontabil, poziția și diametrul racordurilor, mărimea deformațiilor admise la utilajul finit ș.a. Fundurile recipientelor

Tabela 1

Diametrul interior al recipientului, D mm	Lungimea mantalei, mm	Grosimea tablei, mm
600	$(1{,}5 \div 2)\ D$	10
800	$(1{,}5 \div 2)\ D$	12
1 000	$(1 \div 1{,}5)\ D$	14
1 200	$(1 \div 1{,}5)\ D$	16
1 600	$(1 \div 1{,}2)\ D$	18
2 000	$(1 \div 1{,}2)\ D$	20

vor avea în mod obligatoriu aceeași grosime ca și mantaua.

Dacă la corpul recipientului nu apare pericolul de a ajunge în domeniul de tensiune critică a emailului, la flanșele de construcție normală, datorită strîngerii șuruburilor, apar tensiuni de încovoiere periculoase. Pentru acest motiv la utilajele emailate se vor folosi numai flanșe de construcție specială, la care strîngerea cu șuruburi a fost înlocuită cu strîngerea prin cleme, micșorîndu-se astfel brațul de încovoiere al flanșei. Prin aplicarea unui număr mai mare de cleme decît numărul șuruburilor de la flanșele de construcție obișnuită, pentru același diametru, se obține o strîngere uniformă pe întreaga circumferință a flanșei.

Dimensiunile flanșelor recipientelor se aleg în funcție de grosimea tablei recipientului, ca în figura 3.

În continuare, un factor de care trebuie să se țină seama la proiectare este comportarea diferită a emailului pe suprafețele curbe, concave și convexe. La suprafețele concave, la răcire, în email apar eforturi de compresiune, în timp ce la suprafețele convexe eforturile sînt orientate invers. Pentru acest motiv trecerile de la o suprafață la alta se fac numai prin raze de curbură cît se poate de mari. Pentru suprafețele curbe convexe, raza minimă de curbură nu trebuie să fie mai mică de 12—15 mm. În cazul curburilor concave, la piese mici, cînd execuția razelor mari este

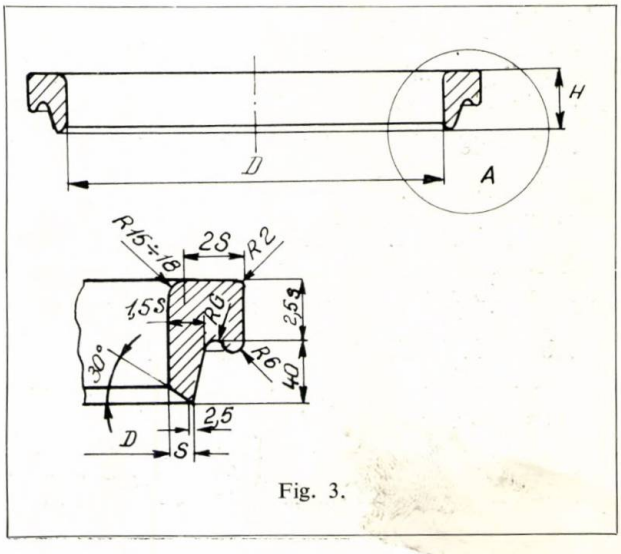
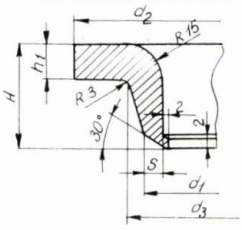


Fig. 3.

Tabela 2

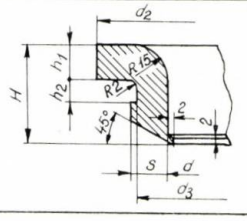
Pentru utilaje construite din tablă pînă la 14 mm

D_n	d_1	d_2	d_3	h_1	s	H
50	68	102	68	12	9	35
65	76	122	88	12	9	35
80	92	138	102	12	10	35
100	116	158	123	14	10	40
125	133	188	148	14	10	40
150	159	212	175	16	10	50
200	219	268	233	18	12	50
250	274	320	290	20	12	55



Pentru utilaje construite din tablă 14 ÷ 22 mm

d	S	d_2	d_3	h_1	h_2	H
100	$S_{manta} - (2 \div 4)$ mm	158	128	16	26	62
125		188	150	18	27	72
150		212	184	18	28	72



imposibilă, se acceptă valori pînă la minimum 6 mm. Pe curburi, stratul de email trebuie menținut cît mai uniform și mai subțire.

Diferitele părți ale utilajului îmbinate între ele prin sudură sau obținute dintr-o singură bucată, prin prelucrarea mecanică, nu trebuie să difere mult în privința grosimii. Construcția utilajului în ansamblu trebuie să fie suficient de rigidă, pentru ca să nu sufere deformații, atît în procesul de emailare, cît și în cursul exploatării. Deformațiile elastice ale suportului metalic duc la plesnirea emailului.

Pentru flanșele racordurilor pînă la presiunea de 10 kgf/cm² se vor alege dimensiunile din tabela 2.

În partea de jos a flanșelor, în punctul de îmbinare prin sudură la recipient se lasă un adaus de 2 mm, ca în figurile din tabela 2 care se polizează după sudură.

Condiții speciale se cer și în privința curățării și a prelucrării uniforme a suprafeței emailate a metalului. De aceea la proiectare trebuie să se prevadă un acces liber la toate suprafețele emailate, pentru curățarea și pentru înlăturarea defectelor de suprafață ale tablei. Îmbinările sudate trebuie să fie prevăzute în acele locuri în care pot fi ușor executate și apoi polizate. Ele nu sînt admise în locurile de trecere ale unor suprafețe în alte suprafețe înclinate în unghi, pe razele de rotunjire sau pe colțuri. În general, distanța sudurii de la începutul razei de curbură este bine să fie de circa 40 mm.

La amplasarea racordurilor pe capacele recipientelor se va ține seama de următoarele:

— să se evite aglomerarea racordurilor într-o singură parte a capacului; masa metalică trebuie astfel repartizată, încît, în timpul proceselor termice la emailare, încălzirea, respectiv răcirea metalului, să se poată face uniform, în același timp. Distanța prea mică dintre două racorduri poate provoca tensiuni în material care se extind și asupra emailului;

— să nu se amplaseze mai multe racorduri în același plan diametral;

— să se evite, pe cît posibil, racorduri de diametru mic, deoarece îngreuiază aplicarea uniformă a emailului. Pînă la diametrul de 800 mm al recipientului se recomandă dimensiuni minime de racorduri de 50 mm. La diametre ale recipientelor de 1 000 mm — 1 600 mm, diametrul minim al racordului este de 80 mm. Peste 1 600 mm, este bine ca racordurile să fie alese de la 100 mm în sus.

Gurile de vizitare ovale au dat deformații mai mici decît cele rotunde, deci se preferă din punctul de vedere al emailării, deși dau complicații tehnologice la execuția suportului metalic. Profilul flanșei gurii de vizitare se alege conform figurii 3, unde grosimea S se alege cu 2 mm sub grosimea tablei corpului recipientului.

Capacele recipientelor se vor executa de preferință dintr-o singură foaie de tablă, chiar dacă procurarea unor table de lățime mare provoacă unele greutăți în aprovizionare, transport și manipulare. În cazul capacelor mari, înnădirea materialului se poate face după direcția unei coarde, însă distanța de la centrul capacului pînă la cordonul de sudură nu trebuie să fie mai mare de 0,25 din diametrul utilajului.

Trebuie evitată sudarea de nervuri, întăriturii etc. pe suprafețele emailate.

Mantalele de încălzire ale recipientului se asamblează de recipient prin intermediul unui guler, care se sudează de recipient înainte de emailare, iar mantaua de încălzire, împreună cu fundul ei, se sudează de utilaj numai după emailare.

În figura 5 se dau dimensiunile gulerului care se sudează la partea superioară a mantalei de încălzire a recipientului.

Grosimea gulerului trebuie menținută cît mai mică, în limitele cerute de presiunea din manta.

Se recomandă ca grosimea maximă a mantalei de încălzire să fie jumătate plus 1 mm din grosimea

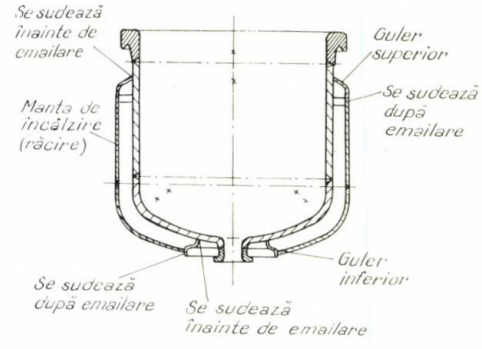


Fig. 4.

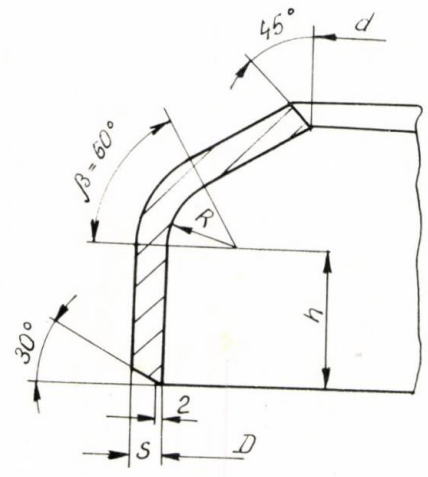


Fig. 5:

$h = 25$ pentru $s \leqslant 10$; $h = 40$ pentru $s > 10$; $R = 15$ pentru $s < 6$; $R = 20$ pentru $6 \leqslant s < 8$; $R = 25$ pentru $8 \leqslant s < 10$; $R = 30$ pentru $10 \leqslant s < 12$; $R = 40$ pentru $s \geqslant 12$.

mantalei recipientului, pentru ca să nu apară pericolul de tensiuni în email, în zona sudării gulerului de mantaua recipientului. Adaptarea în uz de necesitate a grosimilor mai mari atrage după sine îngroşarea corespunzătoare a mantalei recipientului. De asemenea, înălţimea gulerului trebuie să fie cît se poate de mică şi din acest motiv unghiul β a fost ales de 60°, deşi din punctul de vedere al solicitărilor mecanice din manta acest unghi este mai dezavantajos, iar partea cilindrică *h* a fost redusă la minimum.

Pentru gulerele inferioare, a fost experimentat şi se recomandă inelul din figura 6.

Grosimea *s* este aceeaşi ca şi la gulerul superior. Adoptarea unor inele mai mici nu a dat rezultate. Forma inelului inferior a rezultat din necesitatea de a ecrana cît mai puţin radiaţiile calorice din cuptor spre vas, în timpul stropirii stratului de email, şi de a uşura montajul mantalei, respectiv al fundului după emailare.

Suporturile utilajelor emailate se vor construi ţinînd seama de următoarele recomandări:

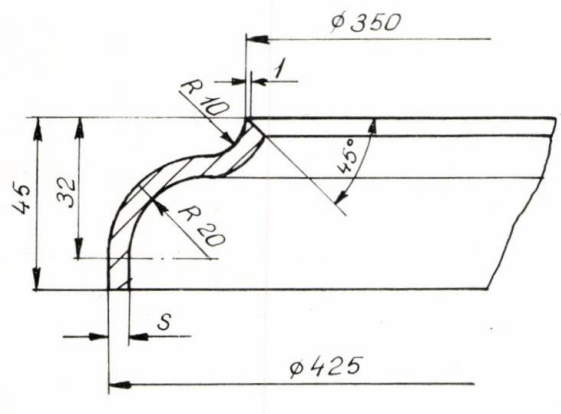


Fig. 6.

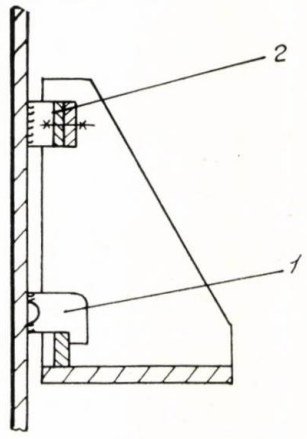


Fig. 7. Suport demontabil. Poziţiile 1; 2 se sudează pe utilaj înainte de emailare.

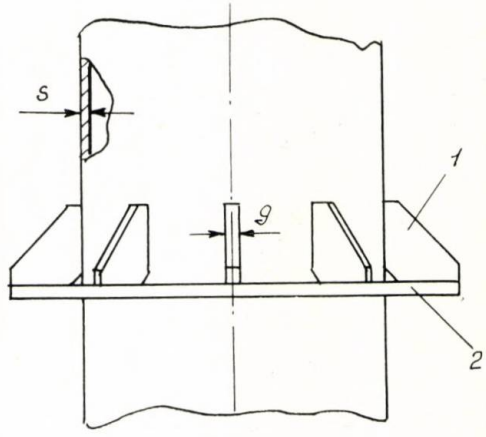


Fig. 8. Suport folosit pentru coloane. Poziţia 1 se sudează de utilaj înainte de emailare; $g = \frac{s}{2} + 1$ mm. Poziţia 2, se sudează după emailare.

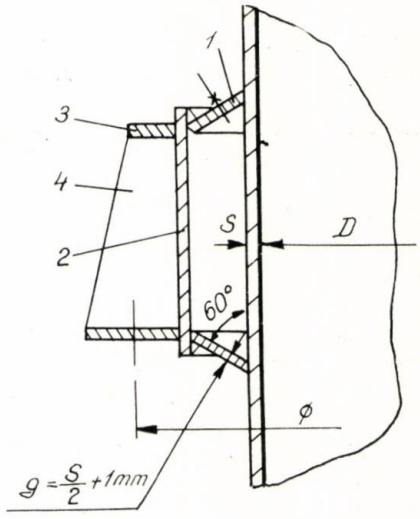


Fig. 9. Suport folosit pentru coloane. Poziţia 1 se sudează de utilaj înainte de emailare, $g = \frac{s}{2} + 1$. Poziţiile 2; 3; 4 se sudează după emailare.

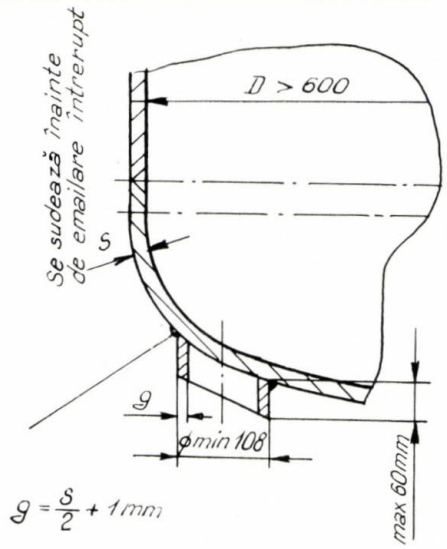


Fig. 10. Suport de recipient.

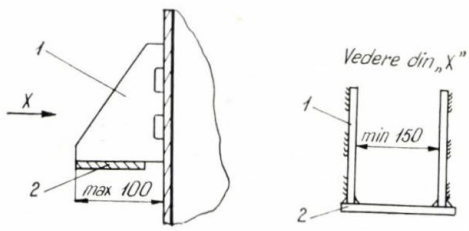


Fig. 11. Poziția 1 se sudează înainte de emailare întrerupt și dintr-o singură parte.

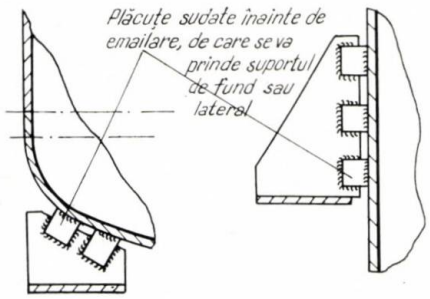


Fig. 12.

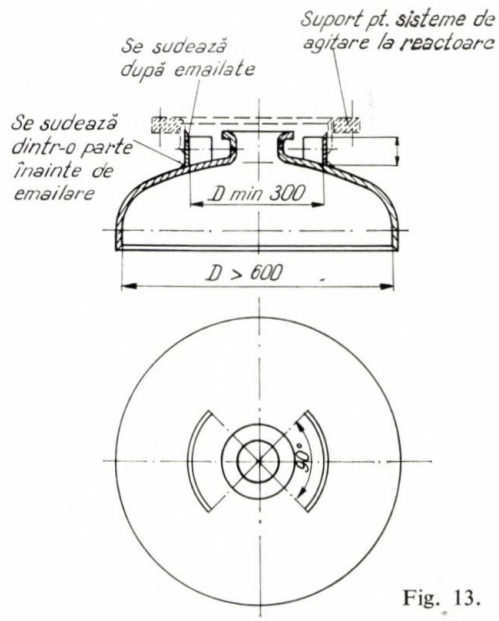


Fig. 13.

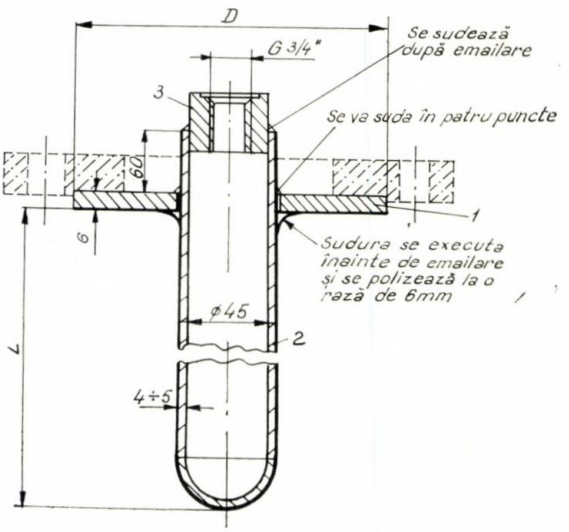


Fig. 14.

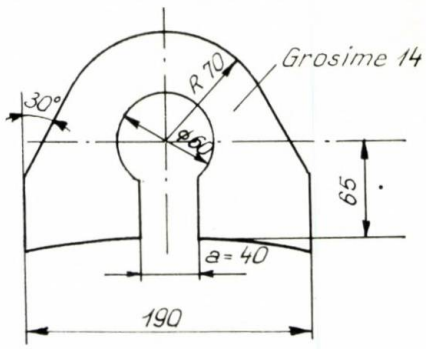


Fig. 15.

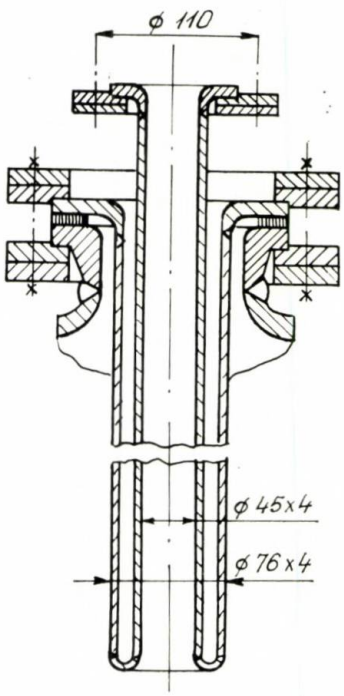


Fig. 16.

— prin sudarea suporturilor pe mantale sau pe fundurile recipienților nu este permis să se creeze aglomerări de material, care să micșoreze viteza de răcire în aceste porțiuni ale utilajului, după scoaterea din cuptor, sau să ecraneze radiația calorică a pereților cuptorului în timpul cît utilajul este în cuptor;

— suporturile nu trebuie să împiedice dilatația corpului recipientului în procesele termice;

Grosimea elementelor sudate ale suporturilor pe utilaj trebuie menținută mică, aproximativ jumătate plus 1 mm din grosimea materialului de bază. Se recomandă ca, atunci cînd este posibil, sudurile de colț să se facă numai dintr-o parte; în caz contrar, sudura se va executa mai subțire și se vor face găuri sau întreruperi pentru aerisire.

Pentru respectarea celor de mai sus, se preferă ca înainte de emailare să se sudeze pe utilaj numai elemente de prindere, restul suportului fixîndu-se după emailare fie prin suduri, fie prin șuruburi.

În figurile 7—13 se dau cîteva exemple de suporturi utilizate mai frecvent.

3. Accesoriile

Construcția tecilor de termometru se face ca în figura 14.

Se remarcă următoarele:

— grosimea mică a poziției 1; dimensiunea *D* nu trebuie să fie mai mare de aproximativ 120 mm, pentru evitarea deformațiilor, care sînt destul de importante la suprafețele plane;

— polizarea sudurii dintre elementul 1 și 2 cu o rază de minimum 6 mm și executarea sudurii numai dintr-o singură parte.

Urechile de ridicare ale utilajelor, necesare manipulărilor în execuție sau în exploatare, pot fi sudate pe funduri de mantale și de capace. Se vor respecta următoarele:

— Sudarea urechilor se face numai după direcția longitudinală a mantalelor cilindrice și numai după direcția radială pe funduri și pe capace.

— Grosimea urechilor de ridicare trebuie să fie cu 1—2 mm sub grosimea elementului de care se sudează. Sudura de colț se poate executa pe ambele părți.

În figura 15 se dau cotele unei astfel de urechi de ridicare.

Plăcile perforate nu se pot executa în construcție emailată pe ambele fețe. Ele se execută, în funcție de necesități, din ceramică, din materiale plastice, din lemn, din oțeluri inoxidabile etc.

Pentru fixarea plăcilor perforate în coloane, se pot emaila inele simple sau cu pîlnie de dirijare, care se prind între flanșele tronsoanelor coloanei.

4. Plonjoarele

În cazul în care se utilizează plonjoarele emailate, acestea se vor construi ca în figura 16 cu perete dublu.

5. Amestecătoarele pentru vase de reacție

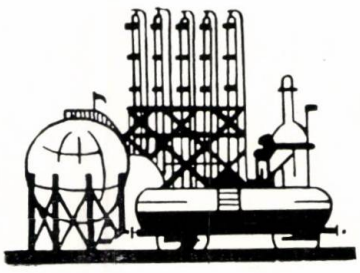
Amestecătoarele mai frecvent utilizate la utilajele emailate sînt de tip ancoră sau cu trei brațe curbate. Aceste agitatoare se confecționează din țeavă.

Materialul țevilor trebuie să respecte cele arătate la capitolul „materiale". Se preferă folosirea pentru amestecătoare a țevilor cu diametre mai mari de 76 mm. S-au arătat mai sus influențele razelor convexe asupra aderenței email-metal.

Toate spațiile interioare ale amestecătoarelor vor fi prevăzute cu orificii pentru aerisire, foarte importante în procesul de ardere al emailului. Sudurile vor fi executate cu electrozi cu bune proprietăți de alungire și se vor poliza.

Bibliografie

1. Schumann, H. Metalurgie fizică. Ed. tehnică, București, 1962.
2. * * * Metalloberfläche, nr. 8, 1961.
3. * * * Merkblatt Stahl 414, Emailliergerechtes Konstruieren in Stahlblech.



S. Sîrbu

REGULATOR ELECTRONIC CVASICONTINUU PENTRU LABORATOARELE DE CERCETARE

În laboratoarele institutelor de cercetare, unde predomină procesele de încălzire cu aparate care au constante de timp relativ mici, 20—35 min, se pune problema găsirii unor regulatoare automate simple ca construcţie, dar cu performanţe superioare.

Pentru astfel de scopuri, regulatorul discontinuu cu comportare similară celor continue este cel mai indicat, deoarece întruneşte pe de o parte, calitatea regulatoarelor continue, iar pe de altă parte datorită simplităţii lor, au un preţ foarte scăzut.

În literatura de specialitate, se tratează tot mai mult despre regulatoarele discontinue precizate, iar în tehnica reglării acestea îşi fac loc în mod progresiv, cu precădere pentru lucrările de laborator.

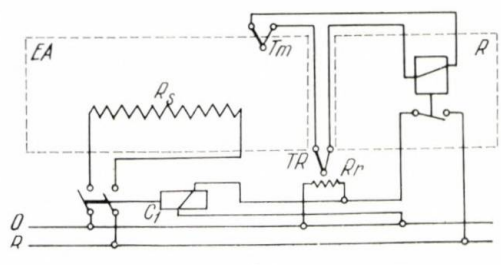
Aspectul teoretic al problemei

Gradul de dificultate al automatizării unei instalaţii este dat de raportul T_m/T_s, şi anume:

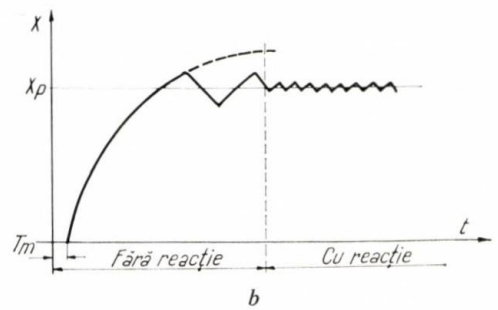
Pentru $\frac{T_m}{T_s} < 1/10$ reglarea este uşoară.

Pentru $\frac{T_m}{T_s} \approx 1/6$ reglarea este relativ uşoară.

Pentru $\frac{T_m}{T_s} > 1/3$ reglarea este grea.



a



b

Fig. 1. Regulator bipoziţional de temperatură cu reacţie termică:

a — schema de conexiuni; *b* — variaţia în timp a temperaturii (cu şi fără reacţie); *EA* — elementul automatizat (cuptor); R_s — rezistenţa de sarcină; R_r — rezistenţa de reacţie; T_m şi *TR* — termocupluri (de măsură şi de reacţie).

Domeniul de valori al raportului T_m/T_s pentru regulatorul discontinuu este limitat la 1/5, iar peste această cifră se acţionează, de obicei, cu cele continue.

Totuşi, există cazuri în care regulatoarele discontinue se pot utiliza cu succes, avînd o comportare bună. Se realizează aşa-numitele regulatoare cvasicontinue, care, prin simplitatea lor, ca regulatoare discontinue, şi prin preţul redus dau cîştig de cauză în special la reglările simple.

Spre deosebire însă de reglarea bipoziţională obişnuită, la regulatoarele cvasicontinue, se observă o calmare a procesului de reglare, ajungîndu-se chiar la un regim staţionar. Printre alte metode folosite în acest sens, în cele ce urmează se tratează metoda reacţiilor secundare, care a stat la baza confecţionării regulatorului menţionat.

Este cunoscut faptul că prin cuplarea unui regulator cu acţiune continuă sau discontinuă cu un element automatizat, calitatea reglării depinde de mulţi factori, printre care tipul regulatorului, comportarea elementului automatizat în regim staţionar şi tranzitoriu etc.

Reacţia secundară la un regulator discontinuu are rolul de a diminua efectul timpului mort T_m şi poate înlătura complet abaterea staţionară (caracteristică regulatorului proporţional), situîndu-se la nivelul regulatoarelor continue PD sau PID

Regulatorul discontinuu în interacţiune cu un element automatizat de ordin superior — de exemplu, un cuptor de încălzire — dă oscilaţii periodice, care, în multe cazuri, sînt dăunătoare procesului tehnologic, reducerea lor este de fapt tema construirii regulatorului cu sensibilitate mărită.

În figura 1 se dau schema unui regulator discontinuu cu reacţie întîrziată de temperatură, precum şi funcţia de răspuns a elementului automatizat (cuptorul), din care se observă diferenţa mare în ceea ce priveşte micşorarea domeniului de oscilaţie ΔX.

Micşorarea domeniului de oscilaţie ΔX, efectuată cu ajutorul unei reacţii întîrziate, dă regulatorului aspect de comportare proporţional diferenţială (PD), ceea ce măreşte frecvenţa de conectare a regulatorului, însă lasă în acelaşi timp o eroare staţionară în proces, dată de elementul proporţional.

Funcţionarea regulatorului cu comportare proporţional diferenţială (PD), cuplat cu un element automatizat de ordin superior, este dată în figura 2 şi are următoarele particularităţi:

În serie cu termocuplul T_m utilizat ca element sensibil de temperatură se află termocuplul de reacţie *TR*. Polaritatea acestuia este astfel aleasă, încît tensiunea lui să se adune la tensiunea termocuplului de măsură T_m. La cuplarea încălzirii elementului automatizat, se alimentează şi înfăşurarea circuitului de încălzire de reacţie, iar termocuplul de reacţie produce o tensiune suplimentară. În mod normal ea reprezintă numai cîteva procente din tensiunea dată de termocuplul T_m şi este numită reacţie termică întîrziată.

Comportarea unei astfel de scheme se poate urmări pe figurile 2, *b* şi 2, *c*, în care s-au trasat: curba de răspuns a termocuplului de reacţie *TR*, suma t.e.m. a termocuplului de măsură T_m şi a celui de reacţie *TR*, precum şi variaţia mărimii de acţionare *Y*. Fie limita superioară de acţionare a regulatorului X_s, la care regulatorul deconectează, şi limita de acţionare inferioară X_i la care regulatorul conectează. Intervalul de conectare este în acest caz $x_d = X_s - X_i$, mărime, care împreună cu reacţia, este determinantă pentru funcţionarea regulatorului. Constanta de timp a termocuplului de reacţie

T_r (tensiunea X_r, fig. 2, *c*) este o funcţie indicială de ordinul întîi şi mult mai mică decît cea a elementului automatizat. În figura 2, *b* se arată cu linie groasă continuă variaţia mărimii reglate X, iar cu linie întreruptă s-a reprezentat variaţia sumei $X + X_r$, pe cînd în figura 2, *c* s-a desenat separat tensiunea de reacţie X_r. La pornirea circuitului de reglare energia transmisă elementului automatizat se menţine la valoarea Y_h (fig. 2, *c*) pînă în punctul unde $X + X_r$ depăşeşte limita de acţionare superioară X_s. Variaţia mărimii reglate X corespunde în acest domeniu cu funcţia indicială a elementului automatizat. După decuplarea încălzirii, tensiunea dată de termocuplul de reacţie scade repede cu constanta de timp T_r. Scăderea mărimii reglate în acest timp este abia observabilă, deoarece constanta de timp a elementului automatizat este mult mai mare decît cea de reacţie. La scăderea sub valoarea X_i se produce o nouă conectare, şi $X + X_r$ începe să crească din nou, aşa cum s-a reprezentat prin linia întreruptă din figura 2, *b*. Prin continuarea ciclului de cuplare — decuplare, se obţine, în cele din urmă, variaţia mărimii reglate X, trasată cu linie groasă, şi a sumei $X + X_r$, cu linie întreruptă, care oscilează între limitele X_s şi X_i, (fig. 2, *b*).

Tot în figura 2, *b* se poate observa că în regim staţionar, curba trasată cu linia groasă (variaţia lui X) diferă de valoarea programată X_p cu ΔX_{PA}, adică cu o eroare staţionară caracteristică regulatorului proporţional.

În acest proces de reglare se reduce foarte mult acţiunea timpului mort — se dă regulatorului caracterul diferenţial — ceea ce are ca rezultat micşorarea domeniului de oscilaţie a mărimii reglate X. Faţă de valoarea unui ciclu de conectare $T = 4T_m$ de la regulatorul discontinuu clasic, adică fără reacţie, prin înlocuirea constantei de timp T_s cu T_r şi a lui X_p cu $1/2\ X_{r\,max}$, se va obţine o perioadă de oscilaţie:

$$T = 2\,\frac{x_d}{X_{r\,max/2}}\,T_r.$$

Există circuite de reglare cu regulatoare cvasicontinue cu două reacţii secundare, numite regulatoare bipoziţionale, cu reacţie întîrziată bilaterală (comportare PD), prin care se poate chiar anula, la o anumită încărcare, eroarea staţionară ΔX_{PA}. Aceste reacţii sînt create fie de două termocupluri legate în serie — cu polaritate inversă —, fie de alte circuite care dau practic acelaşi efect.

Dacă se realizează însă la un regulator bipoziţional o reacţie întîrziată şi suplă, adică descrescătoare în timp, se poate anula abaterea staţionară pentru orice sarcină, adică regulatorul funcţionează similar cu unul continuu de tip PID. În acest sens, se leagă în opoziţie (fig. 3) termocuplul TR_1 cu TR_2, care are o inerţie mărită faţă de primul, ceea ce dă reacţiei efect de supleţe. Din figura 3 se mai observă că un termocuplu este făcut termic mai inert prin intercalarea unei mase adiţionale M_a. Ambele termocupluri generează la conectare continuă aceleaşi tensiuni de reacţie maxime, $X_{r_1\,max} = X_{r_2\,max}$, dar cu constante de timp diferite. $T_{r_1} \neq T_{r_2}$. Datorită faptului că se stabileşte o frecvenţă mare de conectare a sarcinii în cuptor, mărimea reglată X are o valoare aproape constantă, aşa cum este reprezentată şi în figura 3, *b*.

Parametrii unui regulator descris sînt:

— Domeniul de proporţionalitate:

$$X_P = \frac{X_r}{X_M}\,100\,\%$$

adică el este determinat de mărimea reacţiei X_r şi de valoare maximă X_M a domeniului de măsurat.

— Timpul diferenţial $T_D \approx T_{r_1}$.

— Timpul integral $T_I \approx T_{r_2}$.

Realizarea practică a regulatorului

Efectul reacţiilor secundare descrise se poate crea şi prin alte elemente introduse în circuitul regulatorului. Scheme similare sînt tratate în literatura de specialitate [1, 2], din care se poate deduce analogia perfectă dintre efectul dat de t.e.m. a unui termocuplu de reacţie şi cea a unui condensator legat într-un anumit fel.

În figura 4 este redată schema regulatorului construit, în care elementele cu efect diferenţial D şi integral I, descrise

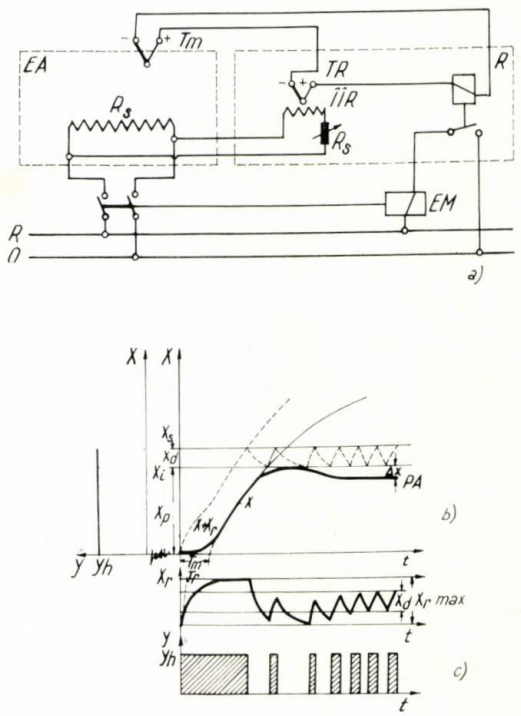


Fig. 2. Regulator de temperatură cvasicontinuu cu reacţie întîrziată (termică):

a — schema circuitului de reglare: R_s — rezistenţa de sarcină; T_m şi TR — termocuplu de măsură şi reacţie; IIR — înfăşurare de reacţie; *b* — variaţia mărimii reglate X (temperatură); *c* — variaţia tensiunii de reacţie X_r (sus) şi a mărimii de execuţie Y (jos).

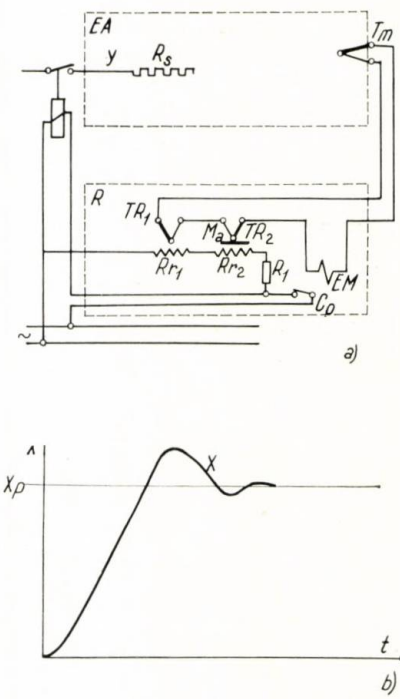


Fig. 3. Regulator de temperatură cvasicontinuu cu reacţie termică suplă şi întîrziată:

a — schema circuitului de reglare: R_s — rezistenţa de sarcină; R_{r_1} şi R_{r_2} — rezistenţa de reacţie; M_a — masa ceramică de acumulare a căldurii, T_m, T_{r_1} şi T_{r_2} — termocuplul de măsură şi reacţie, *b* — funcţia de răspuns a elementului automatizat în interacţiune cu regulatorul cvasicontinuu.

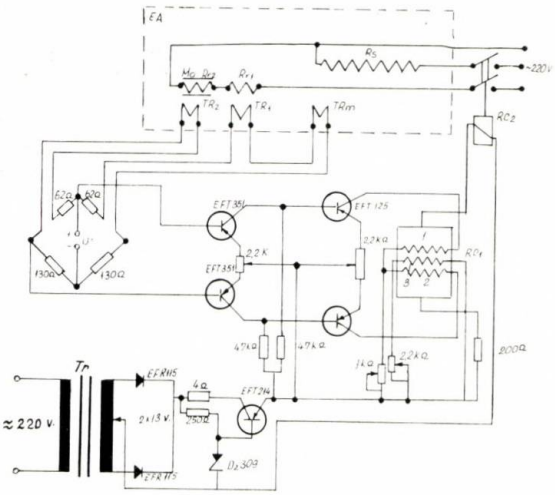
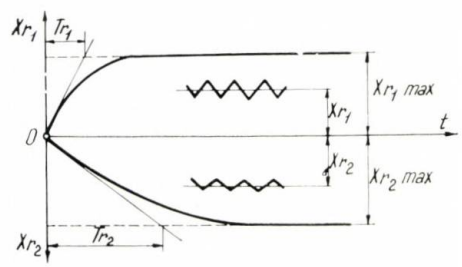
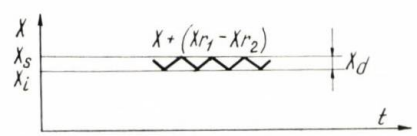


Fig. 4. Regulator de temperatură cvasicontinuu cu reacție termică întîrziată și suplă, realizată cu elemente pasive (comportare PID):

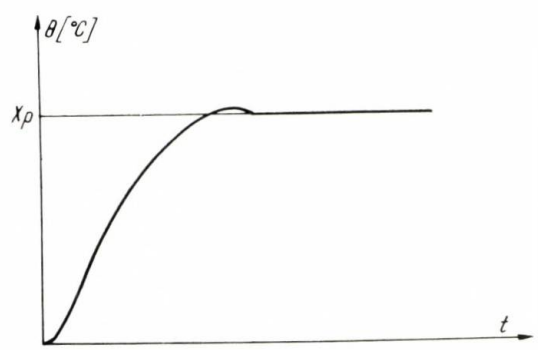
R_s — rezistența de sarcină; R_{r_1} și R_{r_2} — rezistențele de reacție; TR_m, TR_1 și TR_2 — termorezistența de măsură și de reacție; M_a — acumulatorul de energie termică; T_r — transformatorul de intrare; *EFT* 351, *EFT* 125 și *EFT* 214 — tranzistoare, D_z 309-diodele stabilizatoare; EFR 115 — diodele redresoare; RC_1 și RC_2 — releele.



a



b



c

Fig. 5:

a — curbele de răspuns ale rezistențelor de reacție; *b* — oscilația mărimii reglate (temperatura) între limitele X_s și X_i; *c* — curba de răspuns a elementului automatizat în interacțiune cu regulatorul cvasicontinuu.

în prima parte, au fost realizate cu elemente pasive, termo rezistențele TR_1 și TR_2.

Modul de funcționare a schemei regulatorului rezultă din figura 4. În elementul automatizat *EA* sînt montate: rezistența de sarcină R_s, rezistențele de reacție R_{r_1} și R_{r_2} și termorezistențele TR_m, TR_1 și TR_2.

Rezistențele de reacție R_{r_1} și R_{r_2} sînt egale și confecționate din același material, însă pe R_{r_2} este montat un acumulator de energie M_a, format din masa ceramică care produce o întîrziere a încălzirii în imediata apropiere a rezistenței. Se produce deci o diferențiere voită între constantele de timp T_{r_1} și T_{r_2} ale încălzirii mediului din vecinătatea rezistențelor de reacție, unde se montează termorezistențele TR_1 și TR_2. La cuplarea permanentă, rezistențele R_{r_1} și R_{r_2} vor încălzi la fel, așa cum este indicat și în figura 5, *a* prin mărimile $X_{r_1 max}$ și, $X_{r_2 max}$, care reprezintă curbele de răspuns ale încălzirii rezistențelor R_{r_1} și R_{r_2} la o anumită distanță de ele.

Ca element de măsură și comparație se utilizează o punte echilibrată, în brațele căreia sînt montate atît rezistențele fixe, cît și rezistența de programare R_P și termorezistențele TR_m, TR_1 și TR_2 (fig. 4). Pentru crearea efectului integral *I* și a celui diferențial *D*, în două brațe opuse ale punții sînt montate termorezistențele de măsură TRm și cele de reacție TR_1 și TR_2, în așa fel încît să predomine unul sau altul din ele, după necesități.

Echilibrarea punții de măsură se face pe baza creșterii rezistențelor elementelor de măsură și reacție, care se găsesc în cuptorul de încălzire și care își modifică valorile, după legea:

$$R_t = R_0[1 + \alpha(\theta_2 - \theta_1)]$$

unde α este coeficientul de temperatură al materialului; R_0 — valoarea rezistenței la 0°C, iar θ_1, θ_2 — temperaturile.

Amplificatorul electronic este confecționat din elemente semiconductoare, după o schemă în contratimp (fig. 4), pentru a reduce influența temperaturii asupra tranzistoarelor și miniaturizat, avînd dimensiunile de gabarit 10×15×9 cm.

Releul de comandă RC_1 este de tip polarizat de mare sensibilitate, la care înfășurările 1 și 2 sînt de lucru, iar înfășurarea 3 este utilizată ca înfășurare de reacție pentru contactele de sarcină și acordată din potențiometrul de 2,2 $k\Omega$.

Plecînd cu încălzirea cuptorului de la temperatura mediului ambiant, se propune creșterea temperaturii pînă la o anumită valoare, care se stabilește cu ajutorul rezistenței de programare R_p, al punții de măsură. În acest caz, puntea este dezechilibrată, releele RC_1 și RC_2 sînt închise, și temperatura începe să crească. Creșterea temperaturii în cuptor va fi sesizată atît de termorezistența de măsură TR_m, cît și de cele de reacție TR_1 și TR_2, desigur în mod diferit. Termorezistența de reacție TR_1 va sesiza creșterea temperaturii imediat, fiind montată lîngă rezistența R_{r1}, iar TR_2, datorită acumulatorului de căldură M_a, va reacționa cu întîrziere (fig. 5, *a*). Cînd suma rezistențelor $TR_m + TR_1$ este egală cu $TR_2 + R_p$, regulatorul va decupla circuitul de sarcină și, în același timp, pe cel de reacție, temperatura va începe să scadă pînă cînd pragul de curent al releului de comandă va fi suficient de mare (datorită dezechilibrului punții de măsură), încît se va cupla din nou rezistența de sarcină, și ciclul se va repeta între valorile X_s și X_i (fig. 5, *b*), Urmărind cuplarea și decuplarea la un compensograf care înregistrează variațiile de temperatură — desigur dictate de variația rezistențelor din cuptor — se observă că acestea nu sînt practic insesizabile, așa cum arată curba din figura 5, *c*.

În figura 5, *a* sînt reprezentate curbele de răspuns ale mărimilor de reacție și care, din cauza montării lor în opoziție în brațele punții de comparație, intervin cu semne diferite; valorile lor scad, și numai diferența dintre ele se adună la cel de măsură TR_m, care dă comanda în circuit. Curba de răspuns (la o scară mărită) este reprezentată în figura 5, *b*, din care se observă că în suma $X + (X_{r1} - X_{r2})$ are o deosebită importanță paranteze ($X_{r1} = X_{r2}$), care stabilește, de fapt, și raportul dintre efectul diferențial X_{r1} și cel integral X_{r2}, și cum trebuie să fie el ca precizia reglării să fie cît mai bună. Efectul diferențial a fost creat prin utilizarea unei sîrme de CrNi cu $\varnothing$ = = 0,2 mm pentru rezistența R_{r1}, iar termorezistența TR_1 este montată în imediata vecinătate a sa, reducînd la minimum timpul mort. În ceea ce privește efectul integral al regulatorului, s-au încercat diferite capacități de acumulare a masei ceramice M_a (fig. 4), pentru ca curba de răspuns a încălzirii și respectiv a creșterii rezistenței TR_2 să aibă forma arătată în figura 5, *a*. Au fost utilizate, în final, inele ceramice pentru îmbrăcarea rezistenței R_{r2} de dimensiuni 10×2 mm, cu care s-a realizat și curba de răspuns cu constanta de timp T_{r2} (fig. 5, *a*).

Din încercările efectuate pentru stabilirea constantelor de timp T_{r1} și T_{r2}, s-a ajuns la concluzia că pentru crearea efectului diferențial optim, trebuie să existe o valoare pentru $T_{r1} \approx 2$—3 s, iar pentru cel integral trebuie ca T_{r2} să fie cuprins între 8 și 12 s, adică un raport $\frac{T_{r1}}{T_{r2}} < \frac{1}{3}$. Aceste valori sînt valabile pentru regulatorul descris în interconectare cu un element automatizat — cuptor —, care are o constantă de timp $T_s < 20$—35 min.

Se știe că elementul automatizat are o mare importanță în realizarea unui circuit de reglare cu sensibilități deosebite. În primul rînd trebuie acordate unele mărimi, ca rezerva de putere din cuptor cu nivelul temperaturii la care lucrează, dacă este nevoie de o putere de bază în cuptor, care să funcționeze în permanență, felul în care se fixează rezistențele de sarcină în elementul automatizat pentru ca încălzirea să fie cît mai omogenă etc.

În exemplul luat elementul automatizat făcînd parte din categoria celor mici, $T_s < 30$ min, nu a fost nevoie de o încălzire de bază, deoarece curentul total de încălzire este de circa 3 A, iar nivelul temperaturilor la care se lucrează asigură funcționarea cuptorului la o rezervă de putere mai mică de 100% *.

Rezistențele de încălzire au fost plasate în cuptor după un studiu amănunțit asupra repartiției cîmpului de temperaturi, în spațiul de încălzire, și s-a reușit ca prin trei rezistențe a 1 A. fiecare să se obțină un gradient de temperatură de maximum 1,5—2 °C, între partea de sus și cea de jos a cuptorului.

Pentru aplicarea regulatorului descris, la alte elemente automatizate, această acordare trebuie realizată în scopul măririi preciziei de reglare și se vor obține aceleași rezultate dacă principiul de bază va fi respectat.

Curba de răspuns a elementului automatizat ridicată experimental la un înregistrator este redată în figura 5, *c*, din care se pot trage următoarele concluzii:

— Regulatorul cvasicontinuu, realizat cu ajutorul reacțiilor secundare analizate, are o comportare foarte bună atît în ceea ce privește înlăturarea erorii staționale ΔX_{PA} (fig. 2, *b*), cît și a vitezei de răspuns și a suprareglării S. La o valoare de program $X_p \approx 500$°C, suprareglarea nu depășește 5—10°C, adică S (%) este mai mic decît 5%.

— În ceea ce privește precizia regulatorului, se poate aprecia că acul indicatorului de la înregistrator nu se mișcă, mărimea de ieșire este practic constantă, iar cu un termometru-etalon s-a determinat eroarea medie a mărimii reglate, și anume $\Delta X < 0{,}1$°C (fig. 5, *c*), ceea ce situează regulatorul într-o categorie superioară.

— Schema regulatorului realizat este relativ simplă, caracteristică regulatoarelor discontinue (fig. 4), iar prin adăugarea unor efecte de reacție în circuit, s-a putut da regulatorului o comportare similară celor continue.

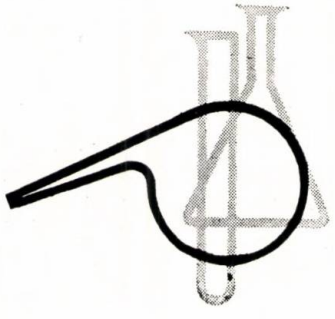
— Regulatorul realizat după schema descrisă este destinat în special laboratoarelor de cercetare, care utilizează cuptoare de încălzire cu constante de timp relativ mici — sub 30 min — și domeniul de temperaturi limitat de liniaritate a termorezistențelor de platină.

— Materialele utilizate pentru realizarea practică a schemei sînt fabricate în țară, ceea ce simplifică mult posibilitatea realizării lor.

Bibliografie

1. Opelt, W. Tehnica reglării automate. Ed. tehnică, București, 1965.
2. Samal, E. Tehnica reglării. Ed. tehnică, București, 1966.
3. Papadache, I. Automatica aplicată, Ed. tehnică, București, 1965.
4. Curievici, I. Automatizare în industria chimică. Ed. didactică și pedagogică, București, 1966.
5. Papadache, I. și colab. Regulatoare electronice. Ed. tehnică, București, 1966.
6. Boțan, N. și colab. Acționări și automatizări. Ed. didactică și pedagogică, București, 1962.
7. Dobchin, V. M. și colab. Reglarea automată a proceselor termice, Ed. tehnică, București, 1964.
8. Olenikov, V. A. și colab. Reglarea automată a proceselor tehnologice în industria de petrol și petrochimică.
9. Korandeev, K. B. și colab. Metode electrice de control automat, Moscova, 1965.
10. Krîneţki, I. I. Bazele reglării automate a proceselor chimice. Ed. tehnică, București, 1961.
11. Gille, I. G. și colab. Teoria și calculul sistemelor de reglare automate. Ed. tehnică, București, 1967.
12. Malkorezov, P. C. Acționări în sistemele de comandă automată, Moscova, 1966.
13. Grawe, H. F. Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice. Ed. tehnică, București, 1966.
14. *** Tehnica automatizării (îndreptar), Moscova, 1966.
15. *** Mijloace tehnice ale automaticii, Moscova, 1965.
16. *** În: Him. Prom., nr. 11, 1965; nr. 8, 1965, nr. 7, 1967.
17. *** În: Chem. Tech., nr. 2, 1968, nr. 5, 1968.
18. *** În: Rev. Chim., nr. 9, 1968 și nr. 9, 1969.
19. Săvescu, M. și colab. Circuite electronice, Ed. tehnică, Bucureşt i 1969.

* Revista de chimie, **19**, nr. 8, 1968.



Lydia Vaicum

CERCETĂRI PRIVIND STABILIREA CRITERIILOR DE TRATABILITATE BIOLOGICĂ A APELOR UZATE INDUSTRIALE

Condiţiile vieţii moderne impun o grijă deosebită faţă de mediul ambiant; în domeniul protecţiei apelor, aceasta se traduce prin un grad înaintat de epurare a efluenţilor orăşeneşti şi industriali înainte de evacuarea lor în rîu. Datorită însă unor impurităţi deversate în principal de industria chimică şi petrochimică, evaluarea corectă a posibilităţilor de epurare biologică se poate face ţinîndu-se seama de o calitate din ce în ce mai evidentă a apelor uzate şi anume de tratabilitatea ei. Termenul de „tratabilitate" a fost folosit în literatura de specialitate pentru a descrie acea caracteristică a unei ape uzate în legătură cu rezistenţa la epurarea biologică. El cuprinde condiţiile fizico-chimice ale efluentului de epurat, capacitatea componenţilor organici de a fi degradaţi de către microorganisme şi timpul în care se efectuează această degradare. Totodată, posibilitatea ca o apă uzată să fie epurată biologic este legată şi de competenţa genetică a microorganismelor de a metaboliza substanţele organice date [1]. Tratabilitatea este o însuşire atribuită unui efluent ca atare, format dintr-un număr mai mult sau mai puţin cunoscut de impurităţi, definite sau nu din punct de vedere chimic. În cazul în care se detaliază comportarea impurităţilor individualizate, se vorbeşte despre „biodegradabilitatea" acestora [2].

La proiectarea instalaţiilor de epurare biologică devine o necesitate luarea în consideraţie a factorului tratabilitate, alături de debitele hidraulice şi de încărcarea în substanţă organică exprimată prin indicatorii comuni: suspensii, consum biochimic de oxigen (CBO_5), consum chimic de oxigen (CCO— determinat prin reacţia cu permanganat sau cu bicromat de potasiu). Folosirea factorului tratabilitate ar putea fi extinsă şi asupra posibilităţilor de evacuare a efluenţilor industriali în canalizarea oraşelor. În sfîrşit, cunoaşterea tratabilităţii unei ape uzate poate reduce semnificativ timpul afectat determinării în laborator a unor parametri de proiectare a instalaţiilor de epurare biologică. Exprimarea cifrică a acestui factor, introdus de curînd în practica epurării, a fost făcută iniţial ţinîndu-se seama de indicatorii clasici (diferite rapoarte între consumul biochimic de oxigen şi consumul chimic de oxigen) [3, 4].

Literatura este însă unanimă în a discuta limitările acestor indicatori în posibilitatea reprezentării epurării biologice: nu se ţine seama de viteza cu care impurităţile pot fi îndepărtate în sistemele biologice, de efectele materialelor toxice asupra capacităţii de asimilare a microorganismelor, de posibilităţile de adaptare ale acestora, de dinamica consumului de oxigen etc.; pentru foarte multe ape uzate industriale, ca şi pentru impurităţi individualizate, CBO_5, deşi test biochimic, nu reprezintă cantitativ şi uneori nici calitativ procesele biochimice care stau la baza epurării [5].

Din această cauză, în ultimii ani s-a încercat punerea în evidenţă a tratabilităţii apelor uzate prin alte metode: capacitatea microorganismelor de a consuma oxigenul (respira) în prezenţa acestor ape, precum şi prin experimentările efectuate cu nămol activ în modele de laborator etc. [2].

Articolul prezintă cercetările efectuate în Secţia de epurare a apelor uzate industriale din Institutul de studii şi cercetări hidrotehnice, cercetări care au condus la stabilirea, pe bază respirometrică, a unor criterii de apreciere rapidă a posibilităţilor de epurare biologică a unui efluent industrial sau a unei impurităţi date. Între parametrii implicaţi în respiraţie s-au stabilit relaţii matematice semiempirice, a căror valabilitate a fost verificată prin urmărirea epurării biologice a apelor sau a soluţiilor testate, în instalaţii de laborator.

Partea experimentală

Cercetările privind comportarea la epurarea biologică a unor ape uzate sau a unor soluţii de impurităţi au fost abordate concomitent în două moduri:

— prin determinarea capacităţii microorganismelor existente în instalaţiile de epurare de a consuma oxigenul în prezenţa apelor uzate sau a soluţiilor testate;

— prin determinarea eficienţei de epurare a aceloraşi soluţii, în instalaţii de laborator cu nămol activ, cu alimentare continuă, modele ale instalaţiilor industriale.

1. *Determinări respirometrice*

Cantitatea de oxigen consumată în timpul contactului dintre microorganisme şi apa uzată a fost determinată în respirometrul clasic (Warburg) — la volum şi temperatură constantă — înregistrîndu-se, cu ajutorul micromanometrelor, depresiunea creată în vasul de reacţie prin eliminarea bioxidului de carbon rezultat în urma respiraţiei. Detalii privind modul de lucru (calibrarea micromanometrelor, citirea consumului de oxigen etc.), precum şi calculele necesare sînt date în [6, 7].

a. N ă m o l a c t i v

Microorganismele folosite în toate experimentările au fost furnizate de nămolul activ dezvoltat într-o instalație de laborator alimentată continuu cu o soluție formată din mai multe substanțe organice. În testele de tratabilitate, un rol important îl joacă natura materialului biologic folosit, prin posibilitatea adaptării rapide la consumarea diferitelor substanțe. În acest scop, toate experimentările s-au efectuat cu ajutorul unui nămol activ, aclimatizat în prealabil la principalele tipuri de substanțe întîlnite în efluenții industriali: alcooli (alcool butilic, glicerină), fenol, cetone (metil-etil-cetonă), aldehide (formaldehidă), săruri ale acizilor organici (acetat de sodiu, benzoat de potasiu, săpun), hidrocarburi aromatice (benzen), derivați cloruraţi (clorbenzen), derivați sulfonici (benzensulfonat de sodiu), amine (anilină), nitroderivați (acid picric), peptide (peptonă), hidrați de carbon (zaharoză). Proporția acestor compuși în amestec este indicată în tabela 1 *.

Soluția astfel obținută s-a diluat cu apă de robinet pînă la un consum chimic de oxigen (CCO) de aproximativ 2 000 mgO_2/l. Acestei soluții diluate i s-au adăugat săruri de fosfor (0,1 g/l Na_3PO_4) și de azot (0,2 g/l uree).

Nămolul activ dezvoltat prin metabolizarea acestui substrat s-a caracterizat prin prezența bacteriilor în îngrămădiri și în formațiuni zoogleale, a bacteriilor libere în lichid, a bacteriilor filamentoase (puține), a flagelatelor, a ciliatelor libere (Pleuromonas, Bodo, Carchobodo), a ciliatelor fixe (Carchesium, Vorticella), a metazoarelor (rotiferi, nematode), deci a avut o structură eterogenă și a fost populat de organisme indicatoare ale unei bune epurări.

b. S u b s t r a t e

S-a experimentat respirația microorganismelor din acest nămol activ în prezența diferitelor substrate:

— ape uzate de la diferite fabrici sau combinate (efluent total sau efluenți parțiali de la secții), avînd ca impurități principale: nitroderivați, intermediari de la fabricarea acetatului de vinil (acetaldehidă, acid-acetic), acizi grași, fenol și sulfocianuri, fenol-acetonă; ape uzate de la fabricarea drojdiei furajere, de la rafinării de petrol etc.;

— soluții de impurități existente în efluenții proveniți din industria chimică sau petrochimică (compuși cloruraţi, sulfonați, alcooli, aldehide, cetone, săruri ale acizilor organici, amide, amine, nitroderivați etc.).

Concentrația în substanțe organice a acestor substrate, exprimată în consum chimic de oxigen (CCO), a variat între 500 și 2 500 mgO_2/l.

Tabela 1

COMPOZIȚIA APEI DE ALIMENTARE A NĂMOLULUI ACLIMATIZAT LA METABOLIZAREA UNOR COMPUȘI ORGANICI

Substanța	Concentrație	
	g/l	ml/l
Acetat de sodiu	40	—
Acid picric	8	—
Alcool *n*-butilic	50	—
Anilină	15	—
Benzen	0,7	—
Benzensulfonat de sodiu, soluție saturată	—	100
Benzoat de potasiu	60	—
Clorbenzen	—	0,1
Fenol	8	—
Formaldehidă, 40%	—	100
Glicerină	10	—
Metiletilcetonă	—	50
Peptonă	20	—
Săpun	5	—
Zaharoză	50	—

* Rețetă elaborată de ing. V. Popescu, de la Institutul de studii și cercetări hidrotehnice.

c. M o d u l d e l u c r u

Condițiile de lucru au fost menținute constante și anume:

— într-o singură experimentare s-au folosit cîte trei unități respirometrice pentru soluția de cercetat și cîte trei unități respirometrice pentru martor;

— suspensia de nămol activ a fost formată din 0,4 g nămol (centrifugat 10 min la o turație de 2 500 rot./min și spălat de două ori, în aceleași condiții, cu ser fiziologic) la 100 ml suspensie în ser fiziologic;

— în fiecare vas de reacție al unei unități respirometrice s-au introdus următoarele cantități de reactanți: 0,97 ml suspensie de nămol activ, 0,98 ml soluție de cercetat neutralizată (sau apă distilată în cazul unităților-martor), 0,05 ml soluție peptonă 1% ca mediu nutritiv, 0,2 ml soluție 3 n KOH pentru absorbția bioxidului de carbon format (aceasta din urmă introdusă în creuzetul central al vasului de reacție);

— temperatura de lucru a fost menținută cu ajutorul băii termostatate la 30 $\pm$ 0,1°C;

— o experimentare a durat 24 ore, citindu-se orar denivelările de presiune (cu excepția orelor de noapte).

Pentru fiecare unitate respirometrică, consumul de oxigen s-a calculat în mg O_2 și s-a raportat la grame de masă bacteriană uscată. În acest scop s-a determinat umiditatea nămolului centrifugat din care s-a format suspensia bacteriană.

2. Determinări ale eficiențelor de epurare în instalații de laborator.

Al doilea mod de apreciere a tratabilității s-a făcut în instalații de laborator cu nămol activ, alimentate continuu cu apa uzată industrială sau cu soluția de testat. Instalațiile de laborator au fost modele ale instalațiilor mari de epurare a apelor uzate și cuprindeau elementele principale necesare în tehnologia de epurare: rezervor de alimentare cu apă uzată, vas de aerare a nămolului activ (aerotanc), decantor secundar, dispozitiv de recirculare a nămolului activ, rezervor de colectare a apei epurate.

Capacitatea utilă a aerotancurilor instalațiilor de laborator a fost de 1,5 l, celelalte elemente fiind dimensionate în funcție de acestea și de parametrii de epurare stabiliți. Detalii constructive se dau în [2. 6], În experimentările efectuate timpul de retenție în aerotanc a apei uzate sau a soluției de impurități a fost de 10 ore. Concentrațiile în substanțe organice (exprimate în consumul chimic de oxigen) ale diferitelor ape de alimentare au fost aceleași ca în experimentările de respirație (CCO cuprins între 500 și

2 500 mgO_2/l). În apele de alimentare, s-au introdus săruri de fosfor și de azot în raportul $\frac{CCO}{N} = \frac{20}{1}$, $\frac{CCO}{P} = \frac{100}{1}$. Durata unei experimentări a fost de 4—5 săptămîni. La începerea fiecărei experimentări s-au introdus în aerotanc 100 ml nămol activ, dezvoltat pe soluția de substanțe organice descrisă anterior, și decantat timp de 30 min.

Eficiența de epurare s-a controlat prin îndepărtarea substanței organice în timpul contactului apei uzate cu microorganismele din aerotanc și s-a exprimat în procentele de consum chimic de oxigen îndepărtat (CCO apei epurate raportat la CCO apei de alimentare a instalației — CCO %).

Rezultate

1. *Determinări respirometrice*

În condițiile de lucru prezentate și în cazul în care apele uzate nu au fost toxice, dinamica respirației microorganismelor nămolului activ în prezența substratului cercetat a avut alura curbei prezentate în figura 1.

Față de martor, s-a evidențiat creșterea consumului total de oxigen (aria limitată de curba consumului de oxigen al martorului și de curba consumului de oxigen al substratului respectiv) și a vitezei de respirație (cantitatea de oxigen consumată pe oră). Acești parametri au fost condiționați în principal de doi factori: de natura chimică a impurităților prezente în substrat și de concentrația lor.

Natura chimică a impurităților a influențat viteza de bioxidare (în cazul în care substanțele pot fi într-o oarecare măsură asimilate de către microorganisme), iar concentrația lor a influențat procesul de bioxidare în ansamblu. Respirația microorganismelor nămolului activ în prezența concentrațiilor crescînde dintr-un substrat se poate caracteriza printr-una din curbele indicate în figura 2, substratul poate fi metabolizat și netoxic, metabolizat dar toxic de la o anumită concentrație, nemetabolizat și netoxic, nemetabolizat și toxic.

În cazul în care apa uzată sau impurificatorul testat nu au inhibat respirația microorganismelor, deci nu au fost toxici, încercările de determinare a tratabilității au fost efectuate la concentrații suficient de mari, pentru a asigura o diferență semnificativă în consumul total de oxigen, față de martor. Consumul chimic de oxigen al concentrațiilor optime a variat între 500 și 2 500 mgO_2/l, funcție de natura chimică a impurităților prezente.

Din experimentările efectuate s-a observat că există o relație între concentrația soluției cercetate (exprimată în CCO), procentul creșterii consumului total de oxigen față de martor și creșterea vitezei respirației (mgO_2/g.h) a microorganismelor în prezența apei uzate. Relația a arătat că viteza crescută de respirație (Y) este funcție de raportul dintre CCO și procentul creșterii consumului total de oxigen (X).

Astfel pentru graficul din figura 1.

— concentrația în substanțe organice a apei uzate, exprimată în consum chimic de oxigen, CCO, a fost de 1 059 mgO_2/l;

— consumul total de oxigen al martorului (suprafața mărginită de abscisă și de curba respirației orare a martorului) fiind socotit 100, creșterea consumului de oxigen în prezența apei uzate (suprafața cuprinsă între curba de respirație a martorului și curba de respirație în prezența probei) a fost de 34%;

— viteza de respirație în prezența probei $\left(\frac{mgO_2/g.s.u.}{ore}\right)$ fiind de 50, iar cea a martorului $\left(\frac{mgO_2/g.s.u.}{ore}\right)$ de 37, creșterea vitezei de respirație prin asimilarea impurităților a fost de 13 mgO_2/g.s.u./h. În acest caz Y a fost 13, iar $X = \frac{1\,059}{31} = 31$.

Pentru 50 de substrate testate (ape uzate industriale sau soluții de impurități individualizate, cu CCO cuprins între 500 și 2 500 mgO_2/l), punctele care au reprezentat această relație, figurate într-un sistem de coordonate, s-au înscris într-o curbă medie de forma $y = \frac{b}{x}$ (fig. 3). Pentru condițiile date, valoarea coeficientului b a fost calculată ca fiind 1 004.

Corelația valorilor pentru Y calculat și Y experimentat este indicată în figura 3.

Dat fiind faptul că este vorba de fenomene biologice, care nu pot fi încadrate rigid în formule matematice, se consideră că curba corespunde unei legități, cu toate că mai există puncte care se abat într-o oarecare măsură de la relația stabilită.

Unele substanțe s-au situat deasupra curbei trasate conform ecuației; în aceste cazuri viteza de respirație a fost mare, probabil ca urmare a unei asimilări rapide. Consumul mare de oxigen, datorită

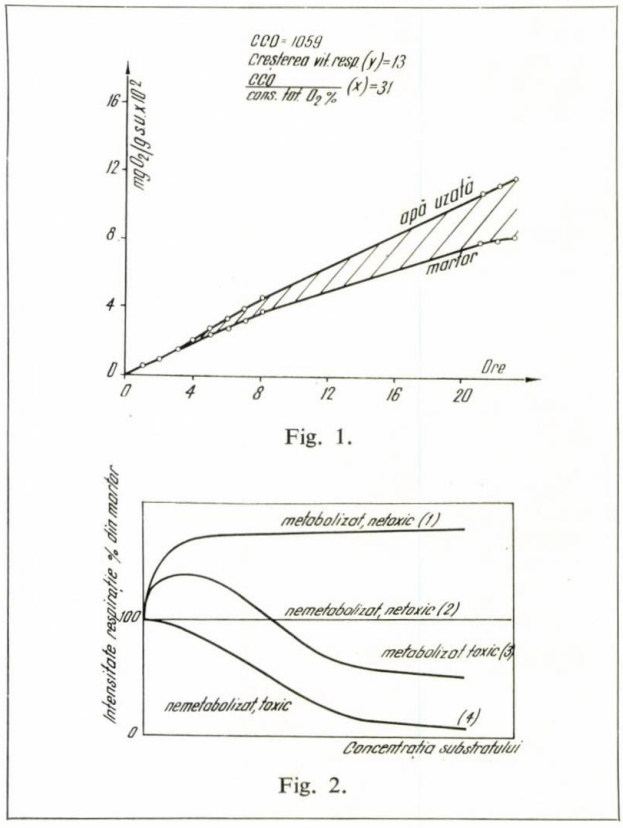


Fig. 1.

Fig. 2.

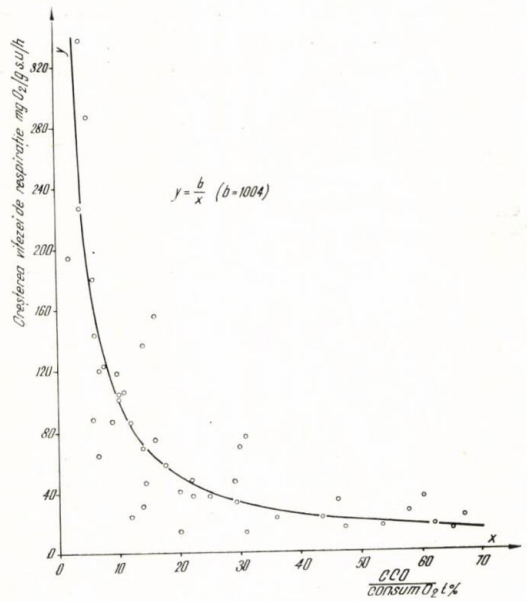


Fig. 3.

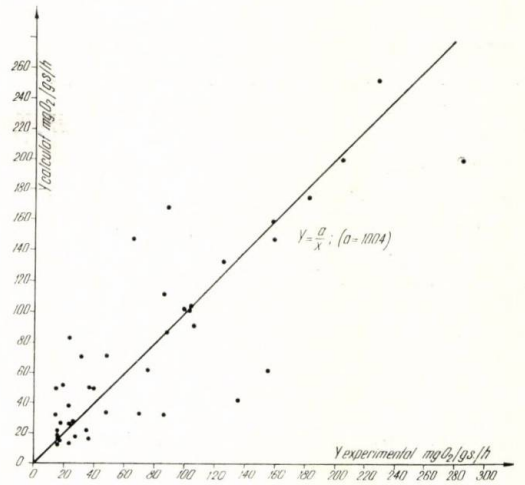


Fig. 4.

vitezei mari de respiraţie, a provocat, uneori, întreruperea experimentării înainte de împlinirea celor 24 ore. Astfel de viteze crescute de respiraţie au avut microorganismele în prezenţa apelor uzate de la un combinat chimic de fabricare a nitroderivaţilor, de la combinat siderurgic (ape fanolice) şi în prezenţa unor soluţii de substanţe organice: săpun, amidon, amestecul sintetic care a format apa de alimentare a nămolului activ folosit.

Alte substanţe s-au situat sub curba medie; în aceste cazuri viteza de respiraţie a fost mai mică decît cea prevăzută de raportul dintre consumul chimic de oxigen al soluţiei şi oxigenul total respirat de microorganisme. Se pare că în acest caz apele testate au conţinut fie concentraţii crescute de substanţe organice, fie impurităţi a căror metabolizare a necesitat o adaptare mai îndelungată pe însăşi substratul implicat, nefiind suficientă adaptarea nămolului activ la clase generale de substanţe.

În experimentările efectuate microorganismele au respirat mai încet în prezenţa apelor uzate de la o rafinărie de petrol, de la fabricarea dibutoxului, a soluţiilor de caprolactamă, şi de alcool etilic.

În condiţiile experimentale descrise, soluţiile cu CCO sub 500 mgO_2/l nu s-au înscris pe curba stabilită.

2. *Eficienţa de epurare în instalaţiile de laborator*

Rezultatele eficienţei de epurare cu nămol activ a unora dintre substratele folosite şi în experimentările

Tabela 2

REZULTATELE OBŢINUTE PRIN METODA RESPIROMETRICĂ ŞI ÎN INSTALAŢII DE EPURARE BIOLOGICĂ, MODELE DE LABORATOR

Nr. crt.	Apă uzată sau soluţia testată	CCO apă uzată, mgO_2/l	Respirometru Warburg				Instalaţia de epurare biologică	
			creşterea consumului de oxigen, %	CCO/ consum O_2, % X	creşterea vitezei de respiraţie, Y	durata experimentării, h	eficienţa medie, CCO %	experimentări, zile
1	Efluent total de la un combinat de fabricare a nitroderivaţilor	1 650	117	14	136	24	82	15
2	Ape uzate chimic impure de la fabricarea acetatului de vinil	700	32	22	34	24	61	14
3	Benzensulfonat Na	2 410	36	67	24	24	35	39
4	Zaharoză	2 460	83	29	50	24	71	30
5	Săpun	2 524	82	31	77	8	79	21
6	Acid picric	600	29	20	18	24	32	39
7	Amidon	2 585	86	30	71	21	74	28
8	Alcool etilic	980	153	6	89	8	58	40
9	Apă uzată de la fabricarea dibutoxului	1 059	34	31	13	24	19	18
10	Caprolactamă	860	62	14	31	23	65	14
11	2-etilhexanol	1 472	29	51	15	24	44	14
12	Anhidridă ftalică	736	19	33	17	21	70	16

de respirație sînt arătate în tabela 2. Cifra care indică eficiența de epurare este media îndepărtării zilnice a substanțelor organice din apa uzată în contactul cu microorganismele, după trecerea perioadei de aclimatizare. Pentru unele ape uzate sau soluții de impurități, eficiența de epurare a fost foarte bună (peste 70%, exprimată în CCO); pentru altele a fost slabă, de 20—30%. Este interesant de remarcat concordanța dintre rezultatele experimentărilor respirometrice și rezultatele eficiențelor de epurare: la un raport mic între CCO și oxigenul total respirat de microorganisme (X din graficul 1) a corespuns o eficiență mare de epurare; la valori mari ale aceluiași raport, eficiențele au fost scăzute.

Trebuie subliniat faptul că asimilarea mai dificilă a substanțelor organice din ultima categorie s-ar putea datori concentrațiilor mari în impurități și deci încărcării mari a nămolului activ. În orice caz, această asimilare mai dificilă reiese în ambele tipuri de experimentări, accentuînd asupra posibilității de verificare a rezultatelor.

Concluzii

Lucrarea de față prezintă încercările de stabilirea unor criterii rapide și sigure de determinare a unei importante calități a apelor uzate: tratabilitatea ei biologică.

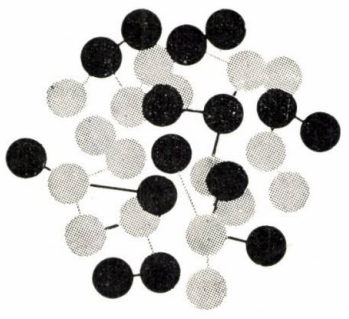
Rezultatele experimentărilor respirometrice, verificate prin experimentări efectuate în modele de laborator, alimentate continuu, au condus la relații interesante între concentrația soluției în substanțe organice, consumul de oxigen datorat respirației microorganismelor și viteza de respirație. Datorită relației matematice stabilite între parametri indicați, s-a putut exprima cifric tratabilitatea apelor. Astfel, în condițiile experimentale date, valoarea lui X pînă la 10 se întîlnește la apele uzate foarte ușor tratabile biologic, între 10 și 30, la apele uzate tratabile satisfăcător, iar peste această cifră la ape a căror descompunere biochimică este mai dificilă, necesitînd adaptarea nămolului activ la impuritățile date. Deși aceste valori sînt relative, se consideră importantă obținerea unor informații rapide (în 24 ore) despre posibilitatea epurării biologice a unei ape uzate industriale. Față de experimentările devenite clasice, în modele de instalații de epurare biologică, experimentările respirometrice au avantajul deosebit al timpului foarte scurt pentru obținerea rezultatelor și al folosirii cantităților mici de substanțe.

Faptul că în respirometre condițiile bioxidării sînt mai apropiate de cele ce se petrec în stațiile de epurare face ca relațiile de tratabilitate elaborate pe baza lor să fie preferate celor obținute cu ajutorul valorilor consumului biochimic de oxigen clasic; în cazul apelor uzate industriale, acestea pot fi grav denaturate datorită limitărilor testului.

Rezultatele și interpretările prezentate în referatul de față sînt și ele supuse în oarecare măsură erorilor, datorită imperfecțiunii utilajelor și a metodelor de lucru curente. De aceea reprezintă o primă etapă în care s-a pus în evidență mai ales stabilirea unor criterii de apreciere rapidă a tratabilității apelor. Avînd în vedere deosebita importanță a acestei caracteristici pentru tratarea apelor, cercetările viitoare vor fi îndreptate, pe lîngă perfecționarea modului de lucru (respirometre cu capacitate mărită, metode perfecționate pentru determinarea conținutului de substanțe organice), și spre perfecționarea relațiilor cantitative utile în proiectarea instalațiilor de epurare. În acest sens, se va acorda o deosebită atenție problemelor legate de adaptarea nămolului activ la diferite substrate, ceea ce poate contribui la dimensionarea economică a instalațiilor de epurare biologică.

Bibliografie

1. Finch, J. The Factor of Treatability as Applied to Industrial Effluents. În: Water Pol. Control, **66**, nr. 2, 1967.
2. Vaicum, L. Metode și principii folosite în determinarea tratabilității biologice a apelor uzate. În: Hidrotehnica, Gospodărirea Apelor, Meteorologia, nr. 1, 1970.
3. Symons, J., McKinney, R. și Hassis, N. A Procedure for Determination of the Biological Treatability of Industrial Wastes. În: J.W.P.C.F., **8**, 1960.
4. Lamb, J. III, Westgarth, W., Rogers, J. și Vernimmen, A. A Technique for Evaluating the Biological Treatability of Industrial Wastes. În: J.W.P.C.F., 1964.
5. Simpson, J. Technical Bases for Assessing the Strenghth Charges for Treatment and Treatability of Trade Wastes. În: Water Pol. Control, **2**, 1968.
6. * * * Metodologia cercetării în laborator privind tratabilitatea apelor uzate prin procedeul cu nămol activ. C.S.A. Institutul de Studii și Cercetări Hidrotehnice, 1969.
7. Liebmann, H. Über die Grundlagen der Abwasserphysiologie. În: Die Wasserwirtschaft, nr. 7, 8 și 9, 1965.



A. Hafner şi Gh. Bălăşescu

Metodă de microscopie electronică, pentru determinarea porozităţii straturilor de Al_2O_3 obţinute prin oxidarea anodică a sîrmelor de Al

Studiul structural al Al_2O_3 obţinut prin oxidarea anodică, efectuat la microscopul electronic, a demonstrat că, în cazul utilizării unor electroliţi cu o reactivitate apreciabilă asupra oxidului (acid sulfuric, oxalic, cromic), ia naştere o peliculă de tip „poros", caracterizată prin existenţa unor canale de pori de formă cilindrică, paraleli între ei şi perpendiculari pe suprafaţa metalului. Aceste canale străbat stratul de oxid şi sînt separate de suprafaţa metalului, prin aşa-numita regiune de barieră [1—4].

Determinarea dimensiunii şi a numărului de pori raportat la unitatea de suprafaţă, constituie obiectul a numeroase lucrări de specialitate, care se ocupă, pe de o parte, de influenţa condiţiilor de anodizare asupra porozităţii, iar, pe de altă parte, de influenţa porozităţii asupra proprietăţilor fizico-chimice ale stratului de oxid format [3—7]. Concluziile generale care se desprind din aceste lucrări sînt următoarele:

a) dimensiunea porilor este determinată de electrolitul utilizat;

b) numărul de pori pe unitatea de suprafaţă depinde de condiţiile de anodizare;

c) proprietăţile dielectrice, rezistenţa la uzură, flexibilitatea şi rezistenţa la coroziune sînt determinate de porozitatea stratului.

Pe baza acestor date de literatură şi datorită faptului că procesul de oxidare anodică este utilizat în multe aplicaţii industriale, prezentînd excelente proprietăţi de utilizare (aderenţă foarte bună, duritate apropiată de a diamantului, rezistenţă ridicată la uzură şi la coroziune, izolaţie electrică şi termică), s-a considerat oportun un studiu al porozităţii stratului de oxid. Numai un astfel de studiu ar putea permite stabilirea condiţiilor experimentale pentru obţinerea unor pelicule de oxid cu proprietăţile dorite.

Autorii şi-au propus, deci, ca într-o primă etapă să elaboreze o metodă experimentală de microscopie electronică, care să permită evidenţierea structurii poroase a straturilor de oxid formate pe sîrme şi pe folii de aluminiu.

1. Metode de studiu al structurii straturilor de oxid poroase

Din datele de literatură, rezultă că, dată fiind dimensiunea redusă a porilor (de ordinul sutelor de Å), prezenţa lor în stratul de oxid se poate evidenţia numai cu ajutorul microscopului electronic [1, 2, 8, 9, 10], fiind citate tehnici specifice studiului acestei structuri. În funcţie de grosimea stratului de oxid, tehnicile de microscopie electronică pot fi grupate astfel:

a. *Pelicule subţiri*, de ordinul sutelor de Å, care pot fi examinate direct la un microscop electronic în transmisie. Fascicolul de electroni fiind blocat de masa acoperirii, porii apar sub formă de pete luminoase [2, 8].

b. *Pelicule groase*, a căror grosime depăşeşte 1 μm şi care pot fi studiate în mai multe moduri [1, 2, 8, 9, 10], şi anume:

— studiindu-se suprafaţa exterioară a stratului de oxid, prin utilizarea unei tehnici de replici în două etape (replică preliminară — polistirol, replică finală — SiO);

— studiindu-se stratul de oxid în secţiune normală prin intermediul unei tehnici de replici în două etape (replică preliminară — formvar, replică finală — C) sau utilizînd metoda microtomiei. În particular, această metodă nu permite determinarea dimensiunii porilor, ci numai a distanţei dintre pori;

— studiindu-se suprafaţa metalică pe care s-a realizat acoperirea.

Această metodă se bazează pe faptul că acoperirile anodice de tip poros pornesc de pe suprafaţa exterioară a metalului şi avansează spre interior, astfel încît ultima acoperire este cea formată lîngă suprafaţa metalului.

În acest caz nu se evidenţiază porii, ci „celulele" constitutive ale stratului de oxid. Ţinînd seama de faptul că în interiorul fiecărei „celule" se află cîte un por [1—4], metoda citată permite în mod indirect determinarea numărului de pori raportat la unitatea de suprafaţă. Pentru clarificare, se aminteşte faptul că studiul suprafeţei metalice se poate efectua dacă se dizolvă stratul de oxid de pe suprafaţa aluminiului şi se realizează ulterior, prin oxidare anodică, o depunere de oxid de aproximativ 200 Å grosime (electrolit — acid tartric). Acest nou strat de oxid se poate desprinde de pe suprafaţa metalului şi se poate analiza direct, la un microscop electronic în transmisie.

În sfîrşit, merită subliniat faptul că metodele de microscopie electronică citate mai sus au fost utilizate numai la cercetarea structurii depunerilor anodice obţinute prin oxidarea aluminiului sub formă de folie.

În literatura de specialitate nu sînt citate metode de lucru corespunzătoare, care să permită studierea porozităţii straturilor de oxid obţinute prin oxidarea anodică a Al sub formă de sîrmă, deşi sînt specificate

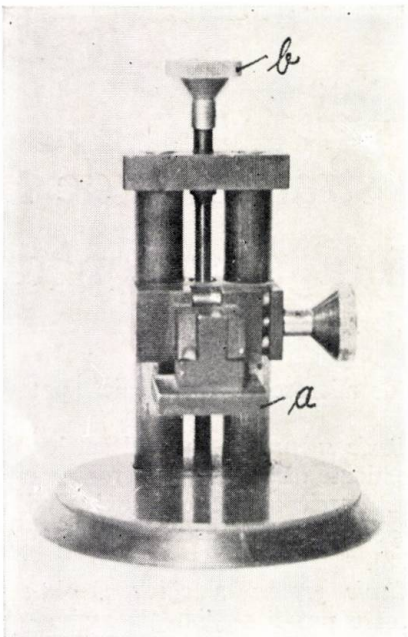


Fig. 1. Dispozitiv pentru obținerea replicii preliminare.

unele dificultăți ce apar în obținerea replicilor de pe astfel de suprafețe [11]. Dintre tehnicile enumerate mai sus, cea referitoare la studiul stratului de oxid în secțiune normală s-ar putea aplica și în cazul sîrmelor de Al oxidate. Această tehnică nu oferă însă posibilitatea determinării diametrului porilor [2]. Ca urmare, autorii și-au propus să elaboreze o tehnică de lucru care să poată evidenția structura poroasă a stratului de oxid, permițînd determinarea numărului de pori / unitatea de suprafață, și a diametrului porilor.

2. Metoda de determinare a porozității sîrmelor de Al oxidate anodic

a. *Tehnica de replici*

Studiul suprafeței exterioare a stratului de oxid este singurul mijloc care permite determinarea directă atît a diametrului porului, cît și a numărului de pori pe unitatea de suprafață [1, 4].

Pentru studiul suprafeței sîrmelor de Al oxidate, s-a utilizat o tehnică de lucru în două etape, care permite în final examinarea stratului de oxid la un microscop electronic în transmisie. Pentru obținerea replicii de pe suprafața stratului de oxid, se procedează astfel:

— O folie din material plastic — triafol BN (acetobutirat de celuloză), cu grosimea de 0,1 mm, se pune în contract cu suprafața probei de studiat, care în prealabil, a fost umectată cu acetat de metil.

— Se acționează cu o presiune constantă asupra „sandvișului" probă + triafol, utilizînd dispozitivul din figura 1.

Placa *a* se poate deplasa în sus și în jos, cu ajutorul șurubului *b*. Suprafața plăcii *a* trebuie să fie ceva mai mare decît suprafața probei de studiat, pentru a se asigura obținerea replicii de pe întreaga suprafață. Pentru ca presiunea cu care se acționează să fie uniform repartizată pe întreaga suprafață, între proba de studiat și placa *a* se introduce un material elastic (macromolecular expandat). După aproximativ 2 ore, solventul este complet evaporat. Se îndepărtează placa *a* de pe suprafața probei, iar folia de triafol poate fi dezlipită cu ușurință.

— Peste folia de triafol, care a preluat profilul suprafeței de studiat și reprezintă în acest mod replica preliminară, se realizează depunerea în vid a unui strat de SiO de aproximativ 200 Å.

— Prin dizolvarea peliculei de triafol, se eliberează stratul de SiO, care reprezintă replica finală. Replica de SiO se pescuiește pe site-suport și poate fi examinată în transmisie, la microscopul electronic.

La utilizarea acestei metode de replici, apar dificultăți în obținerea replicii preliminare, dificultăți legate de forma suprafețelor de studiat. Acestea sînt cu atît mai evidente, cu cît raza de curbură a suprafeței este mai mare. Așa, de exemplu, umectarea uniformă a suprafeței de studiat, prin picurarea acetatului de metil, este practic imposibilă, datorită faptului că solventul se scurge extrem de rapid și, prin urmare, nu se poate obține o imprimare corespunzătoare a profilului suprafeței. Impedimentul poate fi înlăturat prin umectarea foliei de triafol, care însă, în acest caz, trebuie aplicată pe suprafața probei cu maximum de rapiditate. Dacă nu se lucrează suficient de rapid, folia se pliază și nu mai poate fi folosită la luarea amprentei. Tehnica de lucru descrisă mai sus a fost experimentată pe sîrme de aluminiu cu diametrul de 1,5 mm, oxidate anodic în H_2SO_4 20%.

Examinarea replicilor obținute de pe aceste probe s-a efectuat la un microscop Tesla, tip BS 242 A. Rezultatele obținute prin utilizarea metodei de replici descrisă mai sus demonstrează că această tehnică permite nu numai evidențierea porilor prezenți și repartiția lor pe suprafața acoperirii anodice (fig. 2), ci și evidențierea subgranulelor de aluminiu în cazul unor acoperiri anodice de scurtă durată (fig. 3), precum și a unor defecte prezente pe suprafața sîrmelor de Al (fig. 4).

b. *Determinarea experimentală a porozității*

Determinarea porozității se referă la stabilirea a doi parametri:

— dimensiunea porilor;

— numărul de pori raportat la unitatea de suprafață.

Ambele valori se pot determina direct de pe microfotografiile obținute de pe suprafața stratului de oxid.

Dimensiunea porilor. După cum s-a arătat, porii care străbat stratul de oxid au formă cilindrică. Terminațiile porilor de la suprafața acoperirii, care apar în replica examinată la microscopul electronic, vor apărea deci sub forma unor pete de formă aproximativ circulară. Prin urmare, stabilirea dimensiunii porilor se reduce la determinarea diametrului, prin măsurarea directă a acestuia pe microfotografiile obținute. Măsurarea se face cu ajutorul unei rigle gradate, ținîndu-se seama de mărirea totală (mărirea dată de microscop x mărirea obținută prin fotografiere) a microfotografiilor obținute.

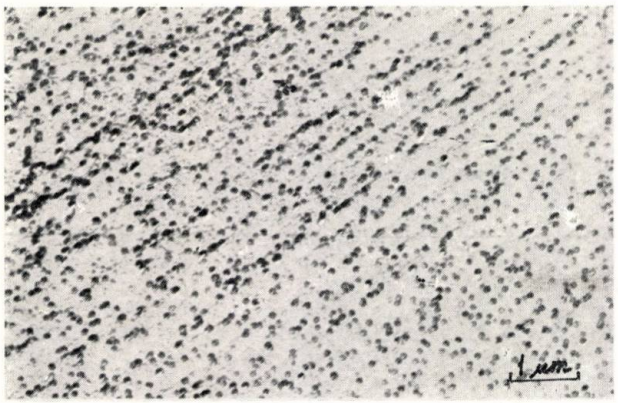


Fig. 2. Structura poroasă a straturilor de oxid obținute prin oxidare anodică, M = 8500 x.

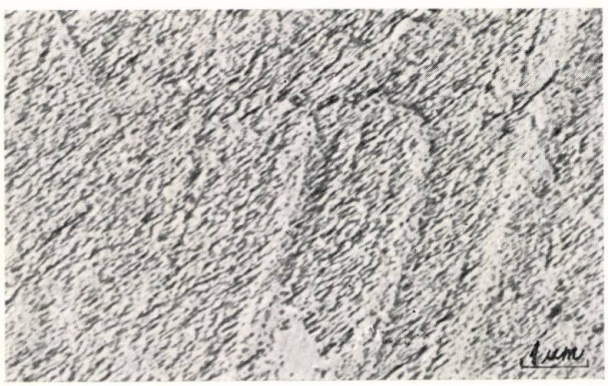


Fig. 3. Evidențierea subgranulelor de Al, M = 8500 x.

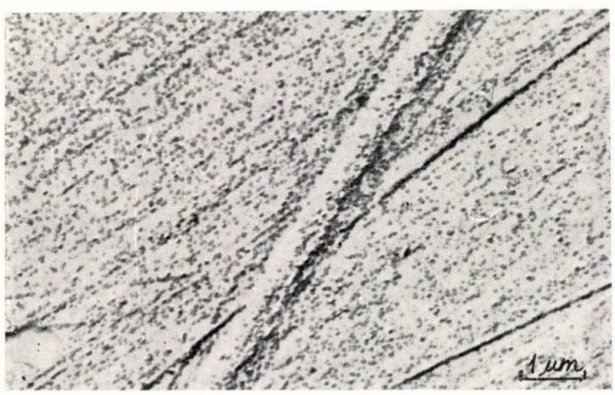


Fig. 4. Defecte prezente pe suprafața sîrmelor de Al, M = 8500 x.

Numărul de pori raportat la unitatea de suprafață, se obține prin numărarea impresionărilor existente pe replică (și deci și pe fotografie) și prin raportarea acestui număr la mărimea suprafeței măsurate.

Trebuie subliniat faptul că în stabilirea acestor valori experimentale apar probleme specifice microscopiei electronice cantitative, și anume:

— cîmpul de observație este mult mai mic decît în cazul microscopiei optice;

— microscopul electronic nu permite examinarea directă a probei; prin intermediul replicilor se pot examina anumite porțiuni din probă.

Din considerentele expuse mai sus, s-a urmărit variația porozității probelor, efectuîndu-se microclișee de pe cîmpuri de observație apropiate, situate pe suprafața aceluiași preparat, precum și de pe preparate diferite, obținute de pe suprafața aceleiași probe.

Aplicînd regula 3 σ [12] unde σ este abaterea standard, măsurătorile efectuate pe zece cîmpuri de observație apropiate au dat pentru numărul de pori/cm^2 o valoare medie de $3{,}5 \cdot 10^{-5}$, cu o dispersie a valorilor în jurul mediei de 7,2%. Pentru măsurătorile efectuate pe zece preparate diferite, obținute de pe suprafața aceleiași probe, s-a obținut o valoare medie de $5{,}7 \cdot 10^{-5}$, cu o dispersie a valorilor în jurul mediei de 24%. Valorile medii obținute pentru numărul de pori/cm^2, în cazul probelor anodizate în H_2SO_4 20%, sînt comparabile cu valoarea de 10^5 pori/cm^2, dată de S. Wernick și R. Pinner pentru probe de aluminiu anodizate în aceleași condiții [3].

În ceea ce privește diametrul porilor, se constată o variație a acestei mărimi între 400 și 830 Å. Această variație are loc atît în cazul în care se iau în considerație cîmpuri de observație apropiate, ca și în cazul în care cîmpurile de observație sînt situate pe diferite porțiuni de pe suprafața aceleiași probe.

Valorile obținute sînt mai mari decît valoarea teoretică, de 120 Å [1], fapt constatat și de alți autori [2, 7]. Această neconcordanță între valoarea teoretică și cea experimentală este atribuită de unii autori [13] faptului că valoarea stabilită pe cale teoretică nu ține seama de posibilitatea lărgirii porilor ca urmare a acțiunii de dizolvare a electrolitului.

3. Concluzii

S-a pus la punct o metodă de replici care permite evidențierea la un microscop electronic în transmisie a structurii poroase a straturilor de oxid obținute prin oxidarea anodică a sîrmelor de Al.

Metoda ține seama de particularitățile ce intervin în obținerea replicilor de pe suprafețele cu rază mare de curbură. Tehnica descrisă este simplă și nu necesită o pregătire specială a probelor. Cu ajutorul ei, se pot determina direct diametrul porilor și numărul de pori pe unitatea de suprafață, variabile ce determină porozitatea stratului de oxid, obținută în condiții de anodizare date.

Bibliografie

1. Keller, F., Hunter, M. S. și Robinson, D. L. Structural features of oxide coantings on Aluminium. În: J. Electrochem., Soc., **100**, nr. 9, sept. 1953, p. 411–419.
2. Booker, C. I. L. și Wood, I. L. Electron Micrographs from thick oxide layers on Aluminium. În Brit. J. Appl. Phys., sept. 1957, p. 347–352.
3. Wernick, S. și Pinner, R. Les traitements de surface et la finition de l'Aluminium et ses alliages. cap. VI Anodisation de l'Aluminium) Editions Eyrolles, Paris, 1962.
4. Cochran, W. C. Aluminium, **3**, by Kent R. Van Horn, American Society for Metals, 1967, p. 641–684.
5. Wrzecian, M. Structures des couches d'oxyde d'aluminium obtenues par anodisation. În: Galvano, nr. 381, oct. 1968, p. 649–651.
6. Raub, E. și Babar, N. Über einige Eigenschaften der beim chemischen und anodischen Glänzen entstehenden Deckschichten. În: Metalloberfläche, nr. 9, 1965, p. 265–292.
7. Sautter, W. Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Eigenschaften anodisch erzeugter Oxidschichten von Aluminium. În: Aluminium, nr. 10, 1966, p. 636–642.
8. Booker, C. J. L. și Wood, J. L. Electron micrographs from thick oxide layers on Aluminium. În: Nature, **176**, iul. 1955, p. 222–224.
9. Th Magdalena, Proc. Europ. Reg. Conf. Electr. Micr. nr. 1, 1960, p. 568–570.
10. Mangan, C. Traité de microscopie électronique, **1**, Herman, Paris, 1961, p. 578–584.
11. * * * Techniques for electron microscopy, cap. 5, Desmond H. Kay Second Edition, 1965, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
12. Worthing, A. G. și Geffner, J. Prelucrarea datelor experimentale. Ed. tehnică, București, 1959.
13. Wood, G. C., O'Sullivan, J. P. și Vaszko, B. The direct observation of barrier layers in porous anodic oxide films. În: J. Electrochem Soc., **115**, nr. 6, iun. 1968.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Introducerea plasmei în tehnologia chimică cîștigă din ce în ce mai mult teren în ultimii ani ca urmare a tendințelor tehnologiei chimice moderne de a folosi viteze de reacții cît mai mari și temperaturi de lucru cît mai ridicate. Cu ajutorul așa-numitei plasme de temperaturi joase se pot realiza procese chimice în domeniul de temperatură pînă la 20 000 °K și la presiuni variind între 10^{-4} și 10^{4} at în condiții de echilibru și de neechilibru chimic.

Plasma de temperaturi joase poate fi utilizată în procese chimice fie ca o sursă de energie foarte concentrată, fie ca o sursă de ioni pozitivi sau negativi ce pot fi folosiți ca precursori în reacții ionice sau între reacții dintre ioni și molecule, fie ca o sursă luminoasă de mare intensitate pentru reacțiile fotochimice. Din experiența acumulată pînă în prezent pe plan mondial se poate afirma că pe scară industrială plasma prezintă un interes deosebit în industria chimică în cazul în care se urmărește realizarea unor reacții a căror echilibru se deplasează la temperaturi înalte, sau a unor reacții la care vitezele de reacție cresc sensibil cu temperatura, precum și în cazul unor procese în care se pot obține randamente ridicate în condiții de neechilibru. Este de menționat faptul că în procesele chimice în care se utilizează plasma, desfășurarea acestora nu este în general influențată de impuritățile existente în materiile prime folosite, astfel de procese putînd fi utilizate în obținerea de materiale pure și superpure.

În afara acestor avantaje procesele chimice realizate cu ajutorul plasmei mai prezintă și alte avantaje nu mai puțin importante ca faptul că majoritatea acestora se realizează într-o singură fază din punct de vedere tehnologic și că aceste procese pot fi perfect simulate, optimizate și controlate.

În procesele chimice în care produsele finite rezultate cu ajutorul plasmei sînt realizate în condiții de echilibru termodinamic la temperaturi înalte, problema cea mai importantă o constituie răcirea bruscă a produselor rezultate. Din această categorie de reacții fac parte cele de reducere a oxizilor și clorurilor la elemente, precum și cele pentru obținerea de nitruri, carburi și oxizi de azot.

Reducerea Fe_2O_3, SiO, Al_2O_3, M_gO și B_2O_3 au fost realizate la nivel de laborator cu ajutorul unui arc de înaltă intensitate colectînd produsele solide pe o suprafață metalică răcită. Randamentele obținute sînt destul de interesante: pînă la 83% pentru Fe, 73% pentru Si, 17% pentru M_g. Obținerea borului din BCl_3 într-un jet de plasmă de hidrogen a dus la o conversie de pînă la 60% pentru bor, iar în prezent se studiază descompunerea cu ajutorul plasmei a altor cloruri metalice. S-a studiat, însă, descompunerea tetraclorsilanului pentru obținerea siliciului pur determinîndu-se condițiile de lucru ce permit atingerea unui randament de 100%. De asemenea s-a studiat obținerea nitrurii de titan din tetraclorură de titan într-un jet de plasmă de amoniac, sau de azot nitrogen, obținîndu-se un produs cu o puritate de 95%. Nitrura de titan s-a obținut și prin injectarea titanului într-un jet de plasmă de azot, produsul de reacție fiind colectat pe o suprafață de cupru răcită. Prin aceeași metodă s-au obținut AlN, ZrN, W_2N prin injectarea de pulberi de Al, Zr și W în jet de plasmă de azot.

Procedeul de obținere a TiO_2 prin oxidarea $TiCl_4$ cu ajutorul unui jet de plasmă este industrializat în mai multe țări. În domeniul proceselor de oxidare cu ajutorul jetului de plasmă s-au făcut numeroase cercetări. Un proces ce pare interesant în perspectivă este cel al oxidării acidului clorhidric cu ajutorul unui jet de plasmă de vapori de apă la temperaturi variind între 1 500 și 3 000°K.

Gradul de conversie al acidului clorhidric la clor și apă la o singură trecere este de 45%. Rezultate nu mai puțin lipsite de interes s-au obținut la oxidarea azotului atmosferic. Din experimentările făcute a rezultat că sub influența temperaturii plasmei și a presiunii, un amestec de oxigen și hidrogen duce la formarea de oxizi de azot, condițiile optime de lucru fiind: presiunea între 20 și 30 at, iar temperatura între 3 000 și 3 300°K. Aerul este preîncălzit la temperaturi variind între 1 800 și 2 000°K într-un schimbător de căldură cu produsele de reacție, înainte de a fi introdus în plasmatron. Răcirea produselor de reacție decurge cu o viteză de 10^{8}°/sec dacă jetul de plasmă este amestecat cu aer rece. Cînd temperatura gazelor rezultate atinge 1 800—2 000°K ele pot fi răcite în continuare cu o viteză de 10^{5} °/s, cu ajutorul unui schimbător de căldură obișnuit. După ieșirea din schimbătorul de căldură, produsele gazoase sînt introduse într-o turbină cu gaz. În aceste condiții se realizează un consum de energie electrică de 8 kWh pentru 1 kg NO consum ce nu pare lipsit de interes pentru fixarea azotului, în locul metodei clasice amoniac—acid azotic.

În multe procese chimice realizate cu ajutorul plasmei sînt folosite pulberi ca reactanți. În acest caz procesul chimic este precedat de o serie de operații fizice, ca: încălzirea particulelor sub influența plasmei, precum și evaporarea acestora. Din cercetările efectuate a rezultat că prezența unor pulberi în plasmă duce la o scădere a temperaturii gazului și la o distribuție mai uniformă a proprietăților acesteia. In acest domeniu în prezent se pun la punct metode pentru obținerea tungstenului, molibdenului, titanului, vanadiului și zirconiului sub formă de pulberi prin reducerea pulberilor oxizilor respectivi într-un jet de plasmă de hidrogen. Un interes deosebit îl prezintă cercetările și comportarea fosfaților naturali sub acțiunea plasmei. În U.R.S.S. s-au efectuat ample cercetări privind comportarea fluoropatitei într-un jet de plasmă de azot la temperaturi între 2 000 și 6 000 °K constatîndu-se că în aceste condiții fluoropatita este defluorurată în proporție de 95%, iar fosfatul rămas devine solubil în acid citric.

Cea de-a doua categorie mare de procese ce se pot realiza cu ajutorul plasmei sînt cele în care produsele rezultate sînt produse intermediare ale unor conversii chimice. Din această categorie fac parte procedeele de obținere a acetilenei și a altor hidrocarburi nesaturate din hidrocarburi saturate, obținerea tetrafluoretilenei din tetrafluormetan, a fluorurilor de azot, a hidrazinei, hidroxilaminei, formaldehidei și altele.

În ceea ce privește obținerea acetilenei cu ajutorul jetului de plasmă în comparație cu celelalte procedee principalii parametri sînt indicați în tabela 1. Din analiza datelor prezentate în această tabelă rezultă că piroliza metanului la acetilenă într-un jet de plasmă de hidrogen permite atingerea unui grad general de conversie a metanului de 90—95%, și un grad de conversie la acetilenă de 80%. Concentrația în acetilenă a produselor de piroliză atinge în condiții optime 16% vol., iar consumul de energie electrică este de 9 kWh/kg de acetilenă.

Caracteristicile procesului pot fi încă îmbunătățite dacă în prima fază a reacției se pot folosi ca gaze de răcire propanul, butanul sau gazolina. În aceste condiții au loc în timpul răcirii gazelor ieșite din jetul de plasmă o piroliză a hidrocarburilor superioare la etilenă și mici cantități de acetilenă, situație în care concentrația în acetilenă a gazelor crește de la 16 la 23% vol. Obținerea de acetilenă și olefine prin piroliza hidrocarburilor lichide în jet de plasmă a fost experimentată în instalații cu capacități de pînă la 4000 kW, obținîndu-se un grad de conversie al gazolinei la acetilenă și olefine de 75%, raportul dintre etilenă și acetilenă variind în funcție de temperatură. În aceste condiții consumul mediu de energie pe kilogram de hidrocarbură nesaturată variază între 3 și 3,5 kWh.

Rezultatele obținute în pirolizele în jet de plasmă de hidrogen deși sînt în fază experimentală pun în perspectivă sub semnul întrebării competitivitatea actualelor procedee de piroliză. O problemă care nu este încă suficient pusă la punct în procesele de piroliză sub jet de plasmă o constituie cantitatea de impurități mare de omologi ai acetilenei și olefine superioare, relativ greu de separat și care afectează costul acetilenei și a olefinelor. Cercetări mai recente au dus la concluzia că prin ridicarea temperaturii de reacție de la 1 300 la 1 650°K viteza de formare a

Tabela 1

Parametrii	Piroliza CH_4 în jet de plasmă	Electro-cracarea CH_4 (Hulls)	Electro-cracarea CH_4 (Du Pont)	Piroliza prin oxidare parțială CH_4 (BASF)
Conversie totală CH_4 %	90	70	90	90
Conversie CH_4 la C_2H_2 %	80	50	80	30
Concentrație C_2H_2 % vol.	16	14		9
Gradul de utilizare al energiei, %	45	35	30	35
Puritate H_2-subprodus, %	95	75	80	65
Randament interomologii acetilenei în unități arbitrare	60	200		100
Randament în aromatice în unități arbitrare	5	120		100
Costuri de producție C_2H_2 în unități arbitrare	65	110	110	100
Consum de ebergie/kg C_2H_2 kWh	9	14	13	4
Cost investiții unități arbitrare	60	70	70	100

omologilor superiori scade de 3—5 ori. În ipoteza în care amestecul de acetilenă și etilenă se supune direct clorurării și hidroclorurării, adică în ipoteza integrării pirolizei într-o instalație de clorură de vinil, competitivitatea pirolizei cu ajutorul plasmei devine și mai interesantă.

Rezultate interesante s-au obținut în prepararea C_2N_2 din CCl_4 într-un curent de plasmă de azot, precum și în prepararea acidului cianhidric care se poate obține prin piroliză într-un curent de plasmă de azot în paralel cu acetilena. În cazul în care raportul H: C: N este de 4: 1: 1, în compoziția gazelor rezultate se găsește 14% vol. C_2H_2 și 12% vol. HCN. A fost, de asemenea, studiată posibilitatea obținerii clorsilanilor din $SiCl_4$ într-un curent de plasmă de hidrogen. Produsele rezultate conțin atît $SiCl_4$ nereacționat, cît și silani cu 3—4 atomi de siliciu în moleculă.

Oxidarea metanului cu aer într-un jet de plasmă de argon a dus la formarea de H_2, HCHO, CO, CO_2, H_2O și H_2O_2, randamentul maxim în formaldehidă fiind de 3,5% față de metan la temperatura de 1 600—1 700°K.

Cu ajutorul plasmei se pot obține filme amorfe de diferite substanțe pe suporți metalici sau nemetalici. Astfel s-au realizat acoperiri cu oxizi de germaniu, bor, siliciu, staniu și titan, cu ajutorul unui jet de plasmă de oxigen.

Departe de a se epuiza realizările obținute pînă în prezent în domeniul utilizării plasmei în procesele chimice, trebuie subliniat în încheiere faptul că în prezent în numeroase țări, ca: U.R.S.S., S.U.A., Franța, Anglia, R. F. a Germaniei și altele, se desfășoară o vastă activitate de cercetare atît pe linia perfecționării continue a generatoarelor de plasmă, cît și pe cea a utilizării acestora în realizarea unor procese chimice atît pentru produse de producție curentă realizate prin alte procedee, cît și pentru obținerea unor produse noi.

Poluarea mediului înconjurător a devenit o problemă tot mai acută a societății contemporane. Unul din produsele care a stîrnit în ultimii doi ani vii discuții în cele mai largi cercuri de specialiști și de nespecialiști este tripolifosfatul de sodiu $Na_5P_3O_{10}$ ce a fost ani de-a rîndul utilizat pe scară extinsă la fabricarea detergenților și care se regăsește, în final, în cursurile de apă în care se scurg apele menajere. În afara acestuia, alți fosfați, provenind din hidroliza lentă a îngrășămintelor fosfatice folosite în agricultură, sînt antrenați de apele meteorice în aceleași rîuri, generînd în acestea o supradezvoltare a algelor. Acest proces care creează, în final, un adevărat vid biologic în lumea peștilor a dus la adevărate semnale de alarmă într-o serie de țări ale Americii de Nord și din vestul Europei unde consumul de tripolifosfat este temporar redus prin legi și în viitorul apropiat interzis.

În America de Nord, tripolifosfatul este după DDT și ciclamați cel de-al treilea produs împotriva căruia s-a dus o campanie atît de puternică încît a creat o adevărată panică printre fabricanții de detergenți. Acidul nitrilotriacetic care s-a propus ca înlocuitor al tripolifosfatului de sodiu prezintă o serie de dezavantaje care nu permit decît utilizarea lui ca înlocuitor parțial. Canada a fost primul stat care a impus prin lege reducerea consumului de fosfați în detergenți începînd din luna august 1970 pînă la începutul anului 1972 cînd se prevede interzicerea totală a utilizării acestora.

În S.U.A. situația este mai puțin clară în sensul că pînă acum se prevede doar o reducere a consumului de tripolifosfat de sodiu în detergenți la maximum 20% din cantitatea utilizată anterior.

În acest domeniu, atît cercetările efectuate, cît și măsurile propuse sînt complexe și nu se limitează numai la reducerea utilizării tripolifosfatului de sodiu în detergenți. Astfel sînt de menționat o serie de măsuri cu privire la administrarea îngrășămintelor cu fosfor în sol astfel ca apele meteorice să dizolve și să antreneze cantități cît mai mici de fosfați solubili în rîuri. De asemenea, s-a propus plata unor taxe la eliminarea apelor menajere conținînd fosfați care să acopere cheltuieli legate de extragerea acestora din ape. În Suedia, de exemplu, a fost pusă în funcțiune o instalație industrială care extrage pînă la 85% din fosfații existenți în apele reziduale.

În așa-zisa acțiune antifosfați care se desfășoară destul de susținut în țările menționate s-a constatat că este mai economică înlocuirea ori de cîte ori este posibil a polifosfaților cu alte produse decît epurarea apelor conținînd fosfați cu eliminarea acestora. Problema înlocuirii polifosfatului de sodiu cu un alt produs care să dețină aceleași roluri și să nu coste mai mult nu este de loc simplă. Ei imprimă apei alcalinitatea necesară pentru a asigura o eficiență a curățirii murdăriei, emulsionează uleiurile și grăsimile și previn redepunerea murdăriei din suspensie și, în sfîrșit, blochează cationii de calciu și magneziu care insolubilizează săpunurile, micșorînd puterea de spălare a acestora. Obiecțiunile majore ce se aduc de către specialiștii din industria detergenților înlocuirii polifosfaților cu alte produse constau în faptul că nici unul din produsele cunoscute nu dețin toate proprietățile polifosfaților, care să fie competitivi. Aceasta nu înseamnă că în urma acțiunii antifosfați, nu a început fabricația de detergenți lipsită de fosfați atît în S.U.A. și Canada, cît și în Suedia. În S.U.A., de exemplu, una din marile firme producătoare de detergenți a lansat pe piață un detergent neionic lipsit de polifosfați, construit pe un schelet de silicat-carbonat, fără să comunice compoziția acestuia. În Suedia, de asemenea, a început fabricarea unui detergent ce conține 15% nitrilotriacetat de sodiu și numai 9% tripolifosfat de sodiu. Acest produs a cîștigat în scurt timp piața internă a Suediei, consumul lui reprezentînd aproximativ o treime din consumul total de detergenți de uz casnic.

Este de menționat faptul că înlocuirea tripolifosfatului de sodiu chiar parțial cu nitrilotriacetat de sodiu nu poate fi considerată ca o soluție definitivă și nici măcar ca o soluție de lungă durată, întrucît în afara faptului că pe această cale nu se elimină complet răspîndirea fosfaților în ape, se mai adaugă și răspîndirea azotului în aceleași ape, rezidiile detergenților devenind în acest fel adevărate îngrășăminte mixte pentru alge.

Alți fabricanți suedezi au lansat detergenți cu numai 7% fosfați sau cu 5% gluconați și lipsiți complet de azot și fosfor.

Un alt detergent ce prezintă mult interes conține 15% hidroxitricarboxilat de sodiu în locul nitrilotriacetatului de sodiu față de care este mai activ și mai ieftin. În plus acest detergent denumit Opus este complet biodegradabil și costă cu numai 10% mai mult în comparație cu detergenții convenționali.

Numeroși specialiști din domeniul industriei agenților de spălare consideră că rezolvarea problemei poluării apelor cu polifosfați trebuie să se orienteze pe perfecționarea agenților de spălare polielectroliți: cercetările efectuate în acest domeniu în S.U.A. au dus la concluzia că polielectroliții de tipul sodiu-carboximetilcelulozei pot fi utilizați pe scară largă în detergenți pentru a împiedica redepunerea murdăriei, în această acțiune fiind necesare doze relativ mici de substanță.

Un alt produs ce pare a avea o perspectivă interesantă ca înlocuitor al polifosfaților este un copolimer acrilic solubil în apă, ce se comercializează în Anglia sub denumirea de Versicol. Acest compus, lipsit de cele două elemente nutritive importante: azotul și fosforul, are efecte — se afirmă — superioare polifosfaților însă prețul de cost este mult mai ridicat ducînd la o scumpire a detergenților în care este introdus de pînă la de două ori în comparație cu cel al detergenților cu polifosfați. Un avantaj al acestui copolimer constă în faptul că el este cu ușurință adsorbit pe substanțe anorganice, așa încît el poate fi

eliminat din apele reziduale prin metodele convenționale de epurare.

În S.U.A. capacitatea de producție a instalațiilor de tripolifosfat de sodiu atinge 1,2 mil. t anual din care 50% este asigurată numai de două companii. Din producția realizată circa 40% este exportată în principal în țările Americii de Sud, în sudul Africii și în Australia.

În contrast cu situația de pe continentul nord-american în țările din vestul Europei capacitatea de producție a instalațiilor de tripolifosfat crește anual, începînd din anul 1967 cu 10%, noi capacități fiind recent create, în deosebi în Italia și Spania, în paralel cu extinderea capacităților existente din Belgia și Olanda. Astfel, în Italia, grupul Montecatini și-a dezvoltat în acest an capacitatea de producție de la 50 000 t/an la 170 000 t/an, iar grupul SIR își construiește, în prezent, o instalație de tripolifosfat de 32 000 t/an așa încît, în anul 1971, capacitatea de producție a Italiei va depăși 200 000 t/an tripolifosfat de sodiu în timp ce consumul intern al Italiei nu va atinge acest nivel nici în anul 1973.

În Spania în ultimii doi ani s-au construit capacități noi de producție de 55 000 t/an care, de asemenea, depășesc necesarul intern. În Olanda grupul Hoechst a construit recent două instalații de cîte 60 000 t/an fiecare, iar în Belgia s-a construit o instalație de 25 000 t/an și se întrevede construirea unei alte instalații în anul 1971.

Perspectiva exportului de tripolifosfat de sodiu din țările puternic industrializate în cele mai puțin industrializate este din ce în ce mai redusă datorită atît campaniei ce se duce împotriva acestui produs, cît și datorită faptului că numeroase țări importatoare pînă nu de mult și-au construit instalații proprii pentru fabricarea tripolifosfatului. Astfel, în 1968 s-a construit în Republica Sud Africană o instalație de tripolifosfat de sodiu de 22 000 t/an și în India o instalație de 14 000 t/an.

În Iran se preconizează construirea unei instalații de 20 000 t/an la Shiraz, iar în Filipine se construiește o instalație de 15 000 t/an cu ajutorul unui grup japonez.

În Mexic s-a construit recent cea de-a treia instalație de tripolifosfat cu o capacitate de producție de 20 000 t/an prin procedeul Progil, iar în Argentina s-a construit o instalație de 6 000 t/an.

În majoritatea țărilor din vestul Europei o analiză recentă referitoare la poluarea apelor a dus la concluzia că situația nu este atît de gravă ca în Canada și în regiunea marilor lacuri din S.U.A. Totuși în Suedia, Norvegia și Finlanda, pe a căror teritorii sînt mari suprafețe cu ape stătătoare, problema fosfaților devine actuală. O situație mai puțin gravă în prezent, dar care se poate agrava în perspectivă o constituie lacurile din Elveția și din nordul Italiei. Conținutul în P_2O_5 a apelor din lacul Constanța a crescut în ultimii douăzeci de ani de peste zece ori. Desigur că într-o asemenea situație producătorii de detergenți au încercat prin numeroase referate să dovedească pe deoparte că dezvoltarea rapidă a algelor în aceste lacuri nu se datorește integral detergenților, ci și unor alte deșeuri ce constituie elemente nutritive pentru alge cum sînt nitrații, precum și unele metale grele, iar pe de altă parte detergenții nu constituie singura sursă de P_2O_5 din aceste ape. Contribuția relativă a fiecărei surse la dezvoltarea rapidă a algelor a fost foarte disputată atît în S.U.A., cît și în țările din vestul Europei fără a se ajunge la concluzii unitare. În S.U.A. se afirmă că contribuția fosfaților din detergenți au o pondere de minimum 30% și de maximum 70% la dezvoltarea anormală a algelor din rîuri și lacuri.

Din nou perspective. În contestul contemporan de dezvoltare a industriei chimice în care volumul investițiilor pentru o singură instalație este uriaș atît datorită „gigantismului" capacităților de producție impus de competitivitate, cît și datorită instalațiilor noi cu echipamente de control tot mai complexe și ca urmare mai costisitoare, luarea deciziei pentru o nouă investiție devine o problemă din ce în ce mai grea, care trebuie bine fundamentată prin ample studii de conjunctură cel puțin la nivel național, dacă nu chiar internațional, chiar în cadrul unor țări cu economie capitalistă.

Acesta este în ultimă analiză motivul pentru care în actuala perioadă de sfîrșit de deceniu s-au publicat sau comunicat în simpozioane și congrese un mare număr de studii axate pe perspective de dezvoltare a fabricației unui produs, a unei grupe de produse sau chiar a întregii industrii chimice a unei țări. Majoritatea acestor lucrări pornesc de la indicii de dezvoltare realizați în ultimii ani care deși în cele mai multe cazuri par cunoscuți, atunci cînd sînt analizați comparativ permit să se desprindă noi concluzii. În acest sens un recent studiu privind dezvoltarea industriei chimice britanice reanalizează evoluția acestei industrii în deceniul 1958—1968 în comparație cu alte țări capitaliste. Din această analiză se desprind următoarele: Indicele mediu anual de creștere al industriei chimice a atins în perioada 1958—1968, 6,3% în S.U.A., 16% în Japonia, 11,6% în R. F. a Germaniei, 6,3% în Anglia, 9,6% în Franța, 13,2% în Italia, 6,4% în Canada și 14,7% în Olanda. În deceniul amintit dintre țările menționate, Anglia a pierdut locul doi pe care îl deținea după S.U.A. în ceea ce privește volumul producției și a trecut pe locul 4, locul doi fiind deținut la sfîrșitul deceniului de Japonia, iar locul trei de R. F. a Germaniei.

În ceea ce privește raportul dintre indicele de dezvoltare al industriei chimice și cel de dezvoltare al întregii industrii, în aceeași perioadă el a variat după cum urmează: S.U.A. 1,4; Japonia 1,0; R. F. a Germaniei 1,9; Anglia 2,0; Franța 1,8; Italia 1,5; Canada 1,1 și Olanda 2,1.

În comparație cu dezvoltarea întregii economii a țărilor respective este evident că industria chimică s-a dezvoltat cu un indice de creștere dublu în Olanda unde majoritatea producției este profilată pe export și Anglia, urmată de R. F. a Germaniei. În comparație, însă, cu volumul producției chimice proprii anterioare, dintre țările capitaliste menționate, Japonia ocupă primul loc, urmată de Olanda și Italia.

Structura industriei chimice britanice exprimată valoric în prețuri 1968 pentru perioada 1959—1968 și previziuni pentru 1986 este următoarea:

Sectorul	1954 mil. lire	%	1968 mil. lire	%	1986 mil. lire	%
Îngrășăminte	70	6	210	6,5	350	3,5
Produse organice	170	14	665	20,5	2 600	26,0
Materiale plastice și cauciuc	90	7,5	475	14,5	2 000	20,0
Medicamente	120	10	370	11,5	1 600	16,0
Produse anorganice	220	16,5	480	15	1 050	10,5
Alte produse	530	44	1 050	32	2 400	24,0
Total	1 200	100	3 250	1 00	10 000	100

Din analiza acestei tabele rezultă în mod evident o schimbare structurală importantă a producției industriei chimice în trei decenii și jumătate. Chiar dacă aprecierea volumului producției, care în ultimii 14 ani a crescut de 2,7 ori, se apreciază că în următorii 18 ani de peste 3 ori, au un caracter orientativ, modificările structurale prezintă un grad de certitudine mai mare care reflectă în ultima analiză orientarea consumului societății de mîine asupra unor categorii de produse.

Din acest punct de vedere merită o atenție deosebită faptul că în timp ce în anul 1954 volumul producției de medicamente reprezenta 1,6 ori pe cel al îngrășămintelor chimice, la nivelul anului 1986, volumul producției de medicamente va reprezenta de 3 ori pe cel al producției de îngrășăminte al aceluiași an. De asemenea, este de remarcat creșterea continuă a ponderii producției de polimeri în cadrul producției întregii industrii chimice și scăderea lentă, dar continuă a ponderii produselor anorganice atît în ultimii 16 ani, cît și în următorii 16 ani.

Experții apreciază că în următoarele două decenii ritmul anual de creștere al producției pe principalele grupe de produse va atinge următorii indici:

Materiale plastice și cauciuc, 9,0%
Produse organice 8,5%
Medicamente 9%
Îngrășăminte 3%
Produse anorganice și altele 4—5%.

★

La Benton S.U.A. se dezvoltă capacitatea de producție a instalației de alumină activă, ce urmează a fi gata în anul 1971. Nu au fost publicate noile capacități și nici valoarea investițiilor. Produsul finit, de o puritate foarte mare, este utilizat în industria electronică foarte fină.

★

În Canada, la Cape Breton, este în funcțiune o instalație pilot pentru obținerea sulfului din anhidrit, constituind prima etapă în stabili-

rea datelor necesare realizării unei instalații industriale de 100 000 t/an. Instalația va lucra după procedeul J. Rehder, de la Societatea Mektem Processes. Anhidritul se reduce cu cărbune cu conținut ridicat de sulf, în cuptoare verticale.
Noua instalație ar fi cea de a doua de acest fel din America, prima fiind în Texas, a Societății Elcor, care a întîmpinat dificultăți la intrarea în producție.

★

De curînd, în R. S. Iugoslavia, în cadrul complexului metalurgic de la Bor, a început construcția celei de-a treia fabrici de acid sulfuric. Aceasta va folosi gazele de la topitoria de cupru va avea o capacitate de și 120 000 t/an H_2SO_4. Darea în producție este prevăzută pentru anul 1971. Acidul sulfuric se va folosi în fabricile de îngrășăminte de la Prahovo și de la Novisad.

★

O fabrică pentru obținerea sulfurii de carbon este în construcție în Spania, la Barcelona, și urmează să producă în luna septembrie a acestui an. Capacitatea de producție planificată este de 25 000 t/an. Ca materie primă se folosesc hidrocarburile, în principal metanul.
O parte din sulfura de carbon se va utiliza la fabricarea tetraclorurii de carbon după procedeul FMC, într-o instalație de 10 000 t/an, prevăzută să intre în funcțiune în prima jumătate a anului 1971.

★

În Belgia, în cadrul complexului de la Rieme — Selzaete, se realizează una dintre cele mai mari fabrici de acid sulfuric, cu o capacitate zilnică de 1 350 t H_2SO_4 100%, pe o singură linie de fabricație. Ca materie primă se utilizează sulful lichid. Proiectarea și construcția sînt asigurate de societatea Krebs. Punerea în funcțiune este prevăzută pentru aprilie 1971.

★

La Whitehaven, în Anglia se construiește o instalație pentru obținerea trioxidului de sulf lichid. Noua unitate va aplica procedeul a cărui licență o deține Staveley Chemicals. Trioxidul de sulf se va utiliza în industria detergenților.

★

În Japonia, la Lijima, în zona industrială Akita, se construiește o nouă instalație pentru rafinarea electrolitică a zincului, cu o capacitate de 6300 t pe lună.
Fabrica va mai produce lunar și 35 000 t acid sulfuric folosind gazele de la topitorie.
Realizarea instalațiilor se face de către Dowa Mining Co. Punerea în funcțiune va avea loc în octombrie 1972.

★

Un procedeu nou pentru obținerea sulfului de puritate 99,5%, din roci sărace, a fost pus la punct în Canada, de societatea Alscope. Procedeul se bazează pe tehnica extracției cu solvenți, inclusiv recuperarea acestuia. S-au studiat diferite tipuri de minereuri cu conținut variabil de sulf, obținîndu-se un produs fără care nu conține: telur, arsen, seleniu și halogeni. O instalație de 2 000 t/zi, care costă 7,6 mil. dolari, va fi situată în Gulf Coast.

★

În Polonia, la Gdansk, se construiește o instalație pentru depozitarea sulfului lichid, care va costa 1 500 milioane zloți. Aceasta constă din rezervoare de depozitare, precum și din echipamentul necesar manipulării sulfului lichid, transvazării și încărcării acestuia în vapoare pentru transportul pe apă.
Darea în funcțiune este prevăzută pentru octombrie 1971.

★

În S.U.A. în cadrul termocentralei de la Shawnee, s-a dat în folosință instalația industrială de recuperare a SO_2 din gazele de ardere, care lucrează după procedeul TVA. Acesta constă în injectarea directă a prafului de var în camera de combustie. Gazele de SO_2 sînt absorbite de var, care este apoi recuperat în filtre electrostatice.

★

În Franța, la Dunkerque, societatea Pechiney construiește în asociație cu Kaiser Aluminium o uzină pentru fabricarea aluminiului.
Aceasta va prelucra anual 1 000 000 t alumină. Nu au fost publicate date în legătură cu valoarea investițiilor și cu punerea în funcțiune.

★

La Calais, în Franța, a fost dată în funcțiune o instalație pentru obținerea aditivilor de tipul U.O.P., folosiți în industria petrolieră. Aceștia sînt detergenți pentru carburatoare, pentru supape și pentru sisteme de admisie. Inhibitorii de coroziune Unicor protejează numeroase instalații de rafinării, conducte pentru transport, și vase de depozitare, prin formarea unui strat protector, hidrofob.
Unii dintre aceștia au excelente proprietăți de separare cu apa, iar Unicor LHS este solubil în gazele lichefiate.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Stade, se construiește un mare complex chimic, care va produce printre altele sodă caustică, solvenți clorurați și metilceluloză. Proiectarea și ingineria sînt asigurate de societatea americană Dow.
Uzina de sodă și cea de solvenți vor intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1971, iar cea de metanol — în 1972. Acesta din urmă este un produs cu multiple utilizări industriale, ca, de exemplu, agent de gelificare în vopsitorie, în construcție și în tratamente chimice.

★

În Anglia a fost dată în folosință o nouă instalație industrială pentru regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni utilizate pentru producerea industrială a apei ultrapure prin deionizare. Un volum de 14 m^3 rășină se regenerează în fiecare 24 ore. Instalația, complet automatizată, consta din opt coloane legate în serie, fiecare cu o înălțime de 5 m. O caracteristică a procesului este utilizarea uneicantități mari de apă ultrapură pentru spălarea rășinii după regenerare, care ajunge la de 25 de ori volumul acesteia. Coloanele se încarcă și se descarcă automat. Ca agenți regeneratori se utilizează acidul clorhidric, pentru rășina cationică, și hidroxidul de sodiu, pentru cea anionică.

★

În R.S. Cehoslovacă, la Slovnaft, lîngă Bratislava, se construiește o instalație care va produce anual 50 000 t cumen. Aceasta se realizează cu ajutorul tehnic al societății CJB, care asigură ingineria, precum și livrarea utilajelor, care va începe în iunie 1971.

★

Producția industriei chimice a Poloniei a atins în anul 1969 o valoare de 110,5 miliarde zloți, depășind cu 1,2 miliarde valoarea planificată. Creșteri substanțiale s-au înregistrat la extracția sulfului (61,5%), la fabricarea amoniacului (34,2%), a îngrășămintelor cu azot (26,2%), a detergenților (24,4%), a materialelor plastice (21%) și a cauciucului sintetic (17,6%), precum și la prelucrarea petrolului (20,3%).

★

R.P. Ungară a semnat cu firma Norsk-Ydro, din Norvegia, un contract privind livrarea unei instalații de îngrășăminte complexe de tip nitrofosfați. Nu au fost publicate date în legătură cu valoarea investițiilor sau cu capacitatea de producție. S-a menționat doar că vor rezulta zilnic 1 200 t azotat de calciu subprodus.

★

În Japonia, a început în acest an producția industrială a catalizatorilor necesari fabricării acetatului de vinil după procedeul Bayer. Capacitatea instalației este de 150 t anual. Pînă în prezent trei mari firme japoneze aplică această metodă de obținere a acetatului de vinil, însumînd o producție anuală totală de 186 000 t, fapt ce a impus și producerea internă a catalizatorilor.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Utilizarea rezonanței magnetice nucleare la cercetarea echilibrelor de conformație a compușilor ciclici. Sînt trecute în revistă modelele spectroscopiei rezonanței magnetice nucleare, utilizate la cercetarea echilibrelor mobile de conformație și determinarea constantelor de viteză respective.
Se face o comparație a preciziei rezultatelor obținute prin metoda RMN de înaltă rezoluție și de ecou de spin.
Sînt sistematizate datele după parametrii termodinamici ai conversiei compușilor ciclici, obținute cu ajutorul metodelor RMN (la ciclohexan, ciclohexenă, cicloheptan, ciclooctan, decalină, heterocicli).
Se tratează posibilitățile utilizării spectrelor RMN pentru determinarea constantelor echilibrului de conformație.
Articolul are 224 referințe bibliografice.

Ivanova, T. M. și Kugatova-Semiakîna, G. P., Usp. Him., **39**, nr. 6, iun. 1970, p. 1 095–1 129.

Studiul spectroscopic în I.R. al structurii acidului etilendiaminotetraacetic și al sărurilor sale. S-a studiat acidul etilendiaminotetraacetic și sărurile sale similare complexonilor prin spectroscopie I.R. S-a determinat poziția unor benzi de absorbție caracteristice pentru săruri de K și Na, precum și pentru acid.
Analizarea acestor benzi de absorbție, raportate la oscilațiile de valență ale legăturilor C–O, N–H, C–H, C–N arată că acidul etilendiaminotetraacetic și sărurile sale au o structură betainică atît în stare solidă cît, și în soluții apoase.

Martînenko, L. I., Peciurova, N. I., Grigoriev, A. I. și Spițîn, V. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 6, iun. 1970, p. 1 236–1 243.

Analiza influențelor mediului asupra unei reacții chimice. I. Reacțiile moleculare criptoionice. Pe baza observațiilor stabilite la reacțiile de cuaternare a unor amine ternare cu diferite halogenuri de alchil, la halogenarea unor hidrocarburi aromatice și a tetrabutilstaniului s-au tras concluzii cu privire la influența mediului asupra reacțiilor moleculare criptoionice. S-a constatat că solventul poate exercita atît influențe fizice, cît și influențe chimice asupra unei reacții chimice. Cele fizice sînt datorite momentului electric și polarizabilității grupelor active din moleculele solventului, iar cele chimice sînt cauzate de afinitatea constituenților mediului față de partenerii de reacții.
Cu ajutorul datelor cinetice obținute la cuaternarea aminelor terțiare s-a stabilit o scală cinetică a activității solvenților, a cărei validitate a fost testată prin metode de corelație.
În concluzie se propune un plan de experimentare pentru studiul influențelor dizolvantului asupra reacțiilor moleculare criptoionice, a cărui schemă generală este prezentată.

Decroocq, D., Ind. Chim. Belge, **35**, nr. 6, iun. 1970, p. 505–529.

Studiul cineticii leșierii sinterelor de aluminați. S-a cercetat experimental cinetica procesului de extracție a aluminei și alcaliilor din sinterele de aluminați rezultate din sinterizarea concentratelor nefelinice cu calcar și sodă în cuptoare rotative. S-a stabilit că porozitatea sinterului constituie un factor fundamental care determină atît caracterul cineticii de leșiere, cît și randamentele de extracție a Al_2O_3 și R_2O. Coeficienții efectivi de difuziune a oxidului de aluminiu și alcaliilor din sinterul solid spre soluția alcalină aflată în porii sinterului sînt, în intervalul de temperaturi între 55 și 75°C, de $0{,}35 \cdot 10^{-9}$ pînă la $0{,}75 \cdot 10^{-9}$ m²/s pentru Al_2O_3 și de $0{,}32 \cdot 10^{-9}$ pînă la $0{,}58 \cdot 10^{-9}$ m²/s pentru Na_2O și K_2O.

Arliuk, B. I., Borzenko, V. V., Smirnov, M. N. și Kirillova, T. A., Țvetn. Metalli, **43**, nr. 6, iunie 1970, p. 29–31.

Cinetica reducerii catalizatorilor pentru sinteza amoniacului. S-a cercetat cinetica procesului de degajare a apei din straturile de catalizator de fier aflate în curs de reducere în timpul sintezei amoniacului, la diferite temperaturi de lucru. S-a stabilit că la temperaturi de 400 și 450°C, straturile frontale (dintr-un reactor cu 10 straturi) se reduc mai repede decît cele terminale. La temperaturi de 500 și 550°C, reducerea straturilor terminale are loc mai rapid decît a celor care vin în contact cu gazele de sinteză proaspete. S-a emis ipoteza că cinetica procesului de reducere este determinată de viteza de migrare superficială a moleculelor de pe suprafața porilor catalizatorului către suprafața exterioară a granulelor de catalizator.

Popovici, Z. P. și Tovbin, N. V., Ucr. Him. J., **36**, nr. 7, iul. 1970, p. 726–731.

Studiul termocromatografic al formării catalizatorilor. 4. Formarea catalizatorului de nichel-aluminiu-calciu în diferite medii. Este studiată comportarea în domeniul pînă la 800°C a catalizatorului Ni–Al–Ca, prin termocromatografie, combinat cu roengenografia probelor și cu spectroscopie în infraroșu.
Formarea catalizatorului este efectuată în mediu de heliu, hidrogen, cu retenția apei etc.
Pierderea apei pînă la 800°C se desfășoară în mai multe trepte, corespunzînd formării diverșilor compuși.
Separarea bioxidului de carbon este rezultatul descompunerii la temperatură scăzută a fazei derivate din carbonatul bazic de nichel și disocierea la temperatură ridicată a carbonatului de calciu.
Separarea oxigenului din catalizator la formarea sa în mediul inert este condiționată de disocierea protoxidului de nichel; în mediu reducător transformarea protoxidului de nichel în nichel metalic începe la 160–215°C.

Golosman, E. Z., Iakerson, T. I., Boevskaia, E. A., Iliceva, L. M. și Varlamova, A. M., Inv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 6, iun. 1970, p. 1 274–1 278.

Catalizator de aluminiu-cupru-oxid de crom utilizat la purificarea gazelor reziduale. Gazele reziduale ale uzinelor petrochimice conțin compuși nocivi, ca oxidul de carbon, hidrocarburi etc.
S-a experimentat în procesul de oxidare a unor compuși toxici pe care-i conțin gazele reziduale un catalizator de aluminiu-cupru-oxid de crom cu o concentrație mare în substanță activă, la 120–500°C, viteză volumară fiind 5 000–50 000 h^{-1}. Catalizatorul are granulația 3—4 mm.
Activitatea catalizatorului s-a determinat atît în condițiile desfășurării reacției în zona de difuziune interioară, cît și în condiții apropiate de domeniul cinetic. Activitatea catalizatorului nu s-a modificat cu ridicarea temperaturii de calcinare între 650 și 900°C.
Sînt date constantele de viteză la diferite temperaturi de oxidare, gradul de oxidare a oxidului de carbon la diferite viteze volumare și diferite temperaturi, precum și dependența rezistenței mecanice a granulelor de catalizator de gradul de mărunțire a substanțelor inițiale.
Catalizatorul de concentrație ridicată de aluminiu-cupru-oxid de crom este mai activ decît cel pe suport și este comparabil cu catalizatorul industrial de platină.

Sultanov, M. I., Hain, G. I., Karganova, S. N. și Belenkii, M. S., Him. Promișl., nr. 6, 1970, p. 443–444.

Cracarea catalitică cu aluminosilicați cristalini. Studiul cracării motorinei într-un microreactor. Sînt descrise rezultatele experimentale obținute la cracarea unei fracții de motorină (500–600°F) trecută timp de 10 pînă la 120 s peste un catalizator de aluminosilicat cristalin, într-un microreactor, în vederea urmăririi modificărilor în compoziția produsului de cracare și a activității catalizatorului. Au fost cracate separat extractul aromatic și cel nearomatic din această motorină, evaluîndu-se, de asemenea, scăderea activității catalitice, formarea cocsului și distribuția componenților. Rezultatele sînt comparate cu cele obținute cu hidrocarburi pure.

Nace, D. M., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 2, iun. 1970, p. 203–209.

INGINERIE CHIMICĂ

Cîteva experimentări privind tratarea informaţiei în lucrările de inginerie chimică. La departamentul de inginerie chimică al universităţii tehnologice din Chalmers se execută, în prezent, o serie de programe de cercetare, din care două necesită sisteme perfecţionate de tratare a informaţiei prin măsurători relativ rapide şi complicate în acelaşi timp.
Unul dintre aceste programe este destinat studiului transferului căldurii şi dinamicii unui schimbător de căldură (evaporator) cu patru ţevi cu diametrul de 50 mm şi lungime de 10 m. Distribuţia temperaturilor se măsoară cu ajutorul a 60 termocuple. Cel de-al doilea program priveşte studiul deplasării lichidelor într-un pat de fibre. Distribuţia concentraţiilor într-o secţiune orizontală a patului se determină măsurîndu-se conductibilitatea electrică a lichidului cu ajutorul a 61 de celule de conductibilitate.
Sistemele de tratare a informaţiei cuprind aparatura de înregistrare (o unitate centrală şi două unităţi mobile) şi un mic calculator numeric în serie. Acest sistem este mobil întrucît conexiunea poate fi făcută plecînd de la un amplasament oarecare din laborator şi flexibil în acelaşi timp, deoarece cele 140 de canale existente pot fi extinse la 1 000 de canale. Calculatorul numeric permite controlul diferitelor programe şi efectuează calcule cu ajutorul valorilor primite.

Gudmunson, C. şi Gren, U., Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **103**, nr. 13, iul. 1970. p. 1 647–1 654.

Condiţiile pentru transportul pneumatic al aluminei. Transportul pneumatic al aluminei se poate efectua fie în regim de fluidizare, fie în suspensie, pentru ambele tipuri de procese avînd o deosebită importanţă determinarea vitezei critice a aerului care aduce materialul în stare de fluidizare (respectiv de suspensie) şi unghiul de taluz natural al materialului pulverulent. S-au determinat experimental aceste valori pentru cîteva sorturi de alumină tehnică, avînd diferite compoziţii granulometrice şi fiind calcinate la diferite temperaturi.

Kaceanovskaia, I. S. şi Toptalova, G. N., Ţvetn. Metallì, **43**, nr. 6, iun. 1970, p. 37–39.

COROZIUNE

Coroziunea evaporatoarelor pentru soluţii alcaline. În vederea elucidării naturii proceselor de coroziune a aparaturii supuse la acţiunea soluţiilor alcaline s-au analizat datele statistice pe o perioadă de 10 ani, referitor la coroziunea evaporatoarelor utilizate în industria sodei caustice şi în tehnologia aluminei (soluţii alcaline de aluminaţi). S-a constatat că ambele tipuri de soluţii cercetate provoacă procese similare de corodare a aparaturii, avînd drept consecinţă o corodare rapidă, urmată de fisurare. Se recomandă utilizarea pentru construcţia evaporatoarelor a unor materiale constructive mai stabile la coroziune decît oţelul carbon sau aplicarea unor măsuri speciale de protecţie anticorosivă.

Guselnikov, R. G., Burakov, M. P. şi Deakov, A. A., Ţvetn. Metallì, **43**, nr. 6, iun. 1970, p. 31–33.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul aluminatului de litiu. Într-o pilă termică care funcţionează la temperaturi înalte, electrolitul, constituit din carbonaţi alcalini topiţi, este reţinut într-un recipient ceramic, poros, care trebuie să fie complet inert şi stabil în condiţiile de funcţionare a pilei.
În articol se examinează posibilităţile oferite de materialele ceramice pe bază de oxizi ai sistemului oxid de litiu şi alumină. Atenţia autorilor s-a concentrat, în special, asupra aluminatului de litiu gama. În acest sens se descriu metodele de preparare şi stadiul actual al utilizărilor sale în pilele termice. În timpul studiului s-au fabricat membrane din aluminat de litiu impregnat cu electroliţi care au fost folosite în pilele de combustie ale societăţii Gaz de france. Faptul că acestea au rezistat la peste 1 000 ore de funcţionare, a demonstrat calităţile superioare de rezistenţă la carbonaţi topiţi.

Aubry, J. şi Klein, F. Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **103**, nr. 13, iul. 1970, p. 1 643–1 644.

Structura silicoaluminaţilor de sodiu hidrataţi din nămolurile industriei de alumină. S-a cercetat structura silicoaluminaţilor de sodiu hidrataţi din nămolurile provenite din procedeul Bayer de producţie a aluminei. Pentru leşiere s-au utilizat soluţii alcaline cu un conţinut de Na_2O caustic de 200 g/l, avînd un modul de causticitate $\alpha_k = 3{,}5$. În nămolurile provenite din leşieri efectuate la temperatura de 225°C apar compuşii mineralogici de tip nozean, sodalit şi cancrinit; în cazul leşierilor efectuate la 98°C apar şi silicoaluminaţi de sodiu de tip zeolit. S-au stabilit condiţiile tehnologice care favorizează formarea unor anumite structuri cristaline.

Leitenzen, M. G. şi Tehovolskaia, D. I., Neorgan. Materialli., **6**, nr. 6, iun. 1970, p. 1 156–1 160.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Valorificarea azotatului de calciu tetrahidratat obţinut ca subprodus în producţia îngrăşămintelor complexe. Se prezintă un calcul economic privitor la posibilităţile de valorificare a azotatului de calciu tetrahidratat, rezultat ca subprodus în faza de „congelare" din procesul de producţie a îngrăşămintelor complexe de tip NPK. Din calculele efectuate rezultă că printr-o valorificare corespunzătoare a azotatului de calciu se pot obţine avantajii economice considerabile, în special în ceea ce priveşte amortizările.

Mlooch, J., Technika Chemii (Praha), nr. 40, 1970, p. 16–19.

Minifos — o metodă extrem de ieftină pentru a transporta în sol P_2O_5. În lucrările anterioare (Phosphorus Potassium, nr. 38, noiembrie 1968 şi nr. 45, ian.—febr. 1970) s-au demonstrat avantajele pe care le prezintă fabricarea monofosfatului de amoniu în pulbere faţă de produsul granulat.
În afara acestor avantaje de ordin tehnologic şi al investiţiilor, mai apare unul legat de faptul că produsul în pulbere are preţuri mai reduse de transport pe tona de P_2O_5, decît celelalte îngrăşăminte cu fosfor. (Principalele argumente au fost prezentate de firma Fison cu ocazia seminarului naţional al producţiei şi ehnologiei îngrăşămintelor care a avut loc la New Delhi în decembrie 1969).
În articol se descriu principalele caracteristici ale procedeului, precum şi compararea indicatorilor economici ai procedeului clasic comparativ cu procedeul Minifos. Se obţine o economie de circa 5 lire sterline/t P_2O_5, care se traduce la fabricarea îngrăşămintelor compuse printr-o reducere a costurilor cu circa 2 lire st./t îngrăşămînt.

* * * Phosphorus Potassium, **47**, mai-iun. 1970, p. 20–23.

Noi capacităţi de acid fosforic în Africa, Orientul Mijlociu şi Asia. În prima parte a acestui articol de sinteză (Phosphorus Potassium, 47, nr. 45, ian.-febr. 1970, p. 11–14) s-au trecut în revistă principalele caracteristici ale noilor capacităţi de acid fosforic intrate în funcţiune în perioada 1968–1970, din Europa şi cele două Americi. În articolul de faţă se continuă prezentarea noilor fabrici din restul lumii, incluzîndu-se şi unele ţări cu o tradiţie îndelungată în această industrie, ca de exemplu Japonia, Australia şi Africa de Sud. Principala concluzie care se desprinde din prezentarea făcută este dezvoltarea cu precădere a producţiei de acid fosforic în toate ţările, legată nemijlocit de creşterea capacităţilor de îngrăşăminte complexe şi compuse (capacitatea mondială totală se ridică la 4–5 milioane t/an acid fosforic). În această activitate sînt angrenate peste 50 de ţări.

* * * Phosphorus Potassium, nr. **47**, mai iun. 1970, p. 18–19.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Rafinarea tetraclorurii de germaniu în faza gazoasă. A fost elaborat un nou procedeu de purificare a tetraclorurii de germaniu de arsen, care constituie cea mai dăunătoare impuritate în tehnologia de obţinere a germaniului pentru semiconductoare. Procedeul se bazează pe distilarea sistemului $GeCl_4 - AsCl_4$ în fază gazoasă, într-o aparatură specială (se dă schema). Drept agent de extracţie serveşte HCl gazos, raportul minim între $HCl:GeCl_4$, trecuţi în amestec prin coloana de purificare, fiind de 2:1, iar conţinutul de arsen în materie primă putînd atinge 0,44 g/l. Hidroliza $GeCl_4$ purificate se realizează în prezenţă de oxigen şi ozon, obţinîndu-se în final bioxid de germaniu pur.

Sellinger, R. şi Zak, F., Chem. Prümysl., **20/45**, nr. 6, iun. 1970, p. 258–260.

Obținerea peliculelor epitaxiale de GaAs și $In_xGa_{1-x}As$ din topituri metalice. S-a cercetat procesul de obținere a unor pelicule epitaxiale puternic aliate de arseniură de galiu și de soluții solide făcînd parte din sistemul InAs — GaAs pe substrat de arseniură de galiu, aplicînd metoda epitaxiei din topituri metalice. Mediul metalic topit l-au constituit aliajele de staniu, de compoziția: 90% Sn + 10% GaAs; 90% Sn + + 10% InAs; 90% Sn + x% InAs + (10—x) % GaAs (în care x = 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 9,4; 9,5; 9,6; 9,75). Variația raportului dintre GaAs și InAs a permis obținerea unor soluții solide In_x Ga_{1-x} As de compoziții variabile. S-a stabilit relația dintre temperatura mediului topit și structura peliculelor epitaxiale obținute.

Fedetov, I. A., Kuzneţov, G. M. și Graţerstein, A. I., Neorgan. Materiallì, **6**, nr. 6, iun. 1970, p. 1 095—1 099.

RADIOCHIMIE

Utilizarea indicatorilor radioactivi în cercetările științifice din domeniul proceselor și aparatelor. Proprietatea fundamentală a trasorilor radioactivi de a putea fi urmăriți în condițiile normale ale proceselor tehnologice fără a deranja fluxul normal al producției le deschide perspective largi de utilizare în studierea tehnologiilor și a aparatelor. Se prezintă o serie de exemple tehnologice (procese de omogenizare, urmărirea curgerii fluidelor, polimerizări, agitări ș.a.) studiate cu ajutorul atomilor marcați. Se dau indicații asupra metodologiei de lucru și de calcul.

Kubin, M. și Thyn, J., Technika Chemii (Praha), nr. 40, 1970, p. 7—16.

CHIMIE ORGANICĂ

Descoperirea unor noi reacții a tetraclorurii de carbon. Avînd o creștere constantă a producției de circa 9% pe an și un preț de vînzare fără fluctuații, tetraclorura de carbon apare ca un produs chimic care nu ridică probleme dificile. Cu toate acestea, faptul că ea servește numai ca materie primă pentru fabricarea agenților frigorifici de tip freon, iar în ultima vreme, datorită toxicității sale, nu s-a mai permis utilizarea sa ca solvent, a făcut ca producătorii să se îngrijoreze asupra posibilităților de a lărgi în continuare producția.

Recent, aceste prognoze destul de sumbre se pare că vor fi schimbate, datorită lucrărilor unor cercetători de la universitatea din Illinois (S.U.A.), care au descoperit o serie de reacții ionice între tetraclorura de carbon și cetone, alcooli și sulfone. Acești compuși urmează să aibă o serie de utilizări în industria medicamentelor, coloranților, parfumurilor și intermediarilor.

* * * Chem. Eng. News, **48**, nr. 32, 3 aug. 1970, p. 40.

β-Aminocetone cu acțiune anestezică din 4-alcoxi-3-etilacetofenone. Structura cetobazelor are influență asupra activității lor anestezice. Astfel, s-a putut dovedi, între altele, că chiar o grupă metil în poziție orto față de grupa alcoxi cauzează o prelungire a duratei de activitate și o micșorare a toxicității. În lucrare este prezentată sinteza unor cetobaze prin aminometilarea 4-alcoxi-3-etilacetofenonelor cu ajutorul unor amine secundare alifatice și ciclice, cum și prepararea unor cetobaze din 2-alcoxi-3-etil- și 2-alcoxi-5-etilacetofenone drept substanțe etalon pentru cercetarea activității anestezice. Sînt discutate relațiile între structura și activitatea anestezică la substanțele menționate.

Schrötter, E. și Schubert, H., Pharmazie, **25**, nr. 7, iul. 1970, p. 395—399.

N-[2-hidroxialchiloxi]-ftalimida. I. N-Alchiloxiftalimidele cu funcțiuni β în catena laterală alchiloxi prezintă nu numai interes farmacologic, ci permit și obținerea corespunzătoarelor alchiloxiamine și derivaților acestora. În lucrare se prezintă introducerea funcției β-hidroxi (X = OH) prin alchilarea N-hidroxiftalimidei cu 1,2-epoxialcani, cînd rezultă N-[2-hidroxialchiloxi]-ftalimide. Prin hidrazinoliza acestui nou compus sintetizat se obțin 2-hidroxialchiloxiamine.

Kliegel, W., Pharmazie, **25**, nr. 7, iul. 1970, p. 400—403.

Cercetări asupra sintezei electrochimice a clorhidratului de semicarbazidă din nitrouree. Sinteza electrochimică a clorhidratului de semicarbazidă se bazează pe reducerea catodică a nitroureei în mediu de acid clorhidric. Condițiile optime ale procesului sînt: densitatea de curent catodică pînă la 40 A/dm²; temperatura pînă la 40°C; concentrația acidului clorhidric 15—25%. În aceste condiții se realizează următorii indici: randament în produs finit — circa 80%; randament de curent — circa 90%; consum specific de energie electrică — circa 7,6 kWh/g. Se dau schemele de principiu ale celulei de electroliză și ale instalației.

Korczynski, A. și Piszczek, L., Przem. Chem., **49**, nr. 6, iun. 1970, p. 358—362.

Disproporționarea benzoatului de potasiu în tereftalat de potasiu și benzen. S-a cercetat influența condițiilor de reacție (temperatura, presiunea, natura și cantitatea catalizatorilor) asupra procesului de disproporționare a benzoatului de potasiu cu formare de tereftalat de potasiu și benzen. Studiul cineticii de reacție a arătat că în prima etapă se formează un amestec de săruri de potasiu și acizi benzencarbonilici, formarea tereftalatului de potasiu avînd loc în etapa doua, probabil pe baza unui mecanism de transpoziție moleculară similar cu cel cunoscut pentru cazul ftalatului de potasiu.

Beranek, L. și Bazant, V., Chem. Prumysl, **20/45**, nr. 6, iun. 1970, p. 261—266.

Hexametilfosfortriamida în chimia organică. O atenție deosebită se acordă în ultimul timp influenței dizolvantului, în special a celor de tip aprotic dipolar, asupra desfășurării reacțiilor chimice. Dintre acești dizolvanți un interes special prezintă hexametiltriamida acidului ortofosforic, $O=P(NMe_2)_3$. În articol sînt descrise proprietățile fizice și fizico-chimice ale acestei substanțe.

În cadrul descrierii proprietăților chimice se arată influența reactanților nucleofili, a reactanților electrofili, acțiunea metalelor alcaline, precum și activitatea catalitică a hexametilfosfortriamidei. Se analizează pe larg utilizările hexametilfosfortriamidei ca mediu de reacție — donor sau acceptor de electroni.

La utilizarea ca mediu donor de electroni se tratează formarea anionilor și metilarea, și anume: anionii alcoxizilor și fenoxizilor, anionii amidelor, carbanionii unor hidrocarburi (alchine, trifenil-metan, de tip difenilmetan, de structură dienică-1,4), carboanionii care formează compuși ce conțin hidrogen mobil (derivați ai acidului fenilacetic, ai acidului malonic, compuși aromatici conținînd grupe metil), izomerizarea și polimerizarea, utilizarea anionilor în reacții de substituție (legătură carbon-halogen, carbon-oxigen, carbon-azot, carbon-carbon, condensarea cu compuși organomagnezieni, cu derivați ai metalelor alcaline, alchilarea ionilor ambidentați, formarea și stereochimia compușilor de autoxidare a anionilor.

Ca mediu de reacție acceptor de electroni se tratează formarea anion-radicalilor, utilizarea lor (formarea anionilor și metilarea, reducerea compușilor nesaturați, reducere cu eliminare, condensare și polimerizare). Articolul are 197 referințe bibliografice.

Normant, A., Usp. Him., **39**, nr. 6, iun. 1970, p. 990—1 049.

Prepararea unui compus organomagnezian cu azot în solvenți aromatici. Prepararea compusului magnezian al dimetilamino-1-clor-3-propanului a reținut atenția în ultimii ani, întrucît acest compus intervine în sinteza unor combinații cu activitate farmacologică. Prepararea compusului magnezian se efectuează, în general, în tetrahidrofuran; reacția este însă dificil de condus, în special pe scară industrială.

În lucrare s-a urmărit obținerea compusului magnezian în benzen și în toluen în prezența și chiar în absența de tetrahidrofuran. Cele două procedee descrise sînt economice, mediul de reacție fiind o hidrocarbură ieftină și prezintă numai minore riscuri de inflamabilitate.

Rosseels, G., Matteazzi, J., Wouters, G., Bruckner, P. și Prost, M., Ing. Chim. Belge, **52**, mart.-iun, 1970, p. 19—22.

Factorii liganzi în izomerizarea alchenelor de către complecși de paladiu. Izomerizarea dublei legături în alchene catalizată de paladiu (II) este o reacție cunoscută recent pentru al cărei mecanism s-au dat diferite sugestii.

În lucrare se studiază rolul liganzilor în reacția de izomerizare și natura catalizei. S-a constatat că reacția de izomerizare a 1-hexenei în clorură de metilen catalizată de o serie de complecși de 1,3-diclor-2-hex-1-en-4 (*p*-z-piridin-N-oxid)-paladiu(II) este puternic influențată de natura electronică a ligandului *trans*-N-oxid și că ea se produce numai cînd acest ligand disociază

din complexul de paladiu-alchenă. Dacă complexul conţine la N-oxid o grupă nitro puternic atrăgătoare de electroni, care slăbeşte legătura ligand-metal, echilibrul de disociere a complexului este deplasat în sensul ligandului liber şi rezultă un sistem catalitic eficient. Dacă însă complexul este structurat cu *p*-metilpiridin-N-oxid, disocierea este practic neglijabilă şi izomerizarea care se produce este minimă.
Pe baza rezultatelor experimentale se discută mecanismul posibil al izomerizării alchenelor de către complecşii de paladiu.

Clement, Wm. H. şi Speidel, Th., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 2, iun. 1970, p. 220–223.

INDUSTRIE ORGANICĂ

O nouă sinteză a izoprenului bazată pe formaldehidă şi izobutenă. Creşterea folosirii poliizoprenului pe scară industrială a stimulat cercetarea unor căi cît mai puţin costisitoare pentru obţinerea izoprenului. Una dintre posibilităţile de obţinere a acestui monomer este sinteza din izobutenă şi formaldehidă.
În articol se propune o sinteză a izoprenului din materiile prime menţionate, care constă din următoarele trei etape: transformarea formaldehidei în clormetil-metil-eter prin reacţia cu acid clorhidric gazos şi metanol; adiţia clormetil-metil-eterului la izobutenă cu formare de 3-clor-3-metilbutil-eter; descompunerea, prin piroliză a acestui intermediar în izopren, metanol şi acid clorhidric (aceşti doi produşi finali sînt recirculaţi). Sînt discutaţi parametrii procedeului propus. S-a constatat că randamentul în izopren este de peste 90% cînd se foloseşte izobutenă pură şi de 70–80% cînd se lucrează cu fracţiunea de butene provenită din rafinărie.

Hall, D. W. Dormisch, F. L. şi Hurley, Jr. E., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 2, iun. 1970, p. 234–242.

Obţinerea plastifianţilor ftalici pe baza produşilor de oxidare a xilenului tehnic. S-a studiat posibilitatea utilizării produşilor de oxidare a xilenului tehnic la obţinerea plastifianţilor ftalici de calitate.
Se dau compoziţiile xilenilor tehnici care conţin cei trei izomeri: orto (8–29%), meta (27–59%) şi para (8–20%) şi etilbenzen (21–24%).
Sinteza diesterilor pe baza produşilor de oxidare a xilenului cocsochimic s-a efectuat pe o instalaţie semiindustrială utilizîndu-se alcooli C_7 – C_9 în exces de 30%; drept catalizator s-a folosit H_2SO_4 în cantitate de 1,5%, lucrîndu-se la 160–170°C şi 720–740 mm Hg. Randamentul în plastifiant a fost de 94%.
Sînt date proprietăţile fizico-chimice ale plastifianţilor obţinuţi atît pe bază de acizi ftalici industriali, cît şi pe bază de amestec de acizi ftalici (diheptilizoftalat, diheptilortoftalat, diheptiltereftalat etc.), precum şi proprietăţile fizico-mecanice ale acestora. Sînt comparate proprietăţile fizico-mecanice ale policlorurii de vinil conţinînd diferite cantităţi de plastifiant (între 40 şi 80%), creşterea cantităţii de tereftalat pînă la 80% neînrăutăţind proprietăţile plastifiantului.
Se face de asemenea o comparare a proprietăţilor PVC plastifiat cu un produs conţinînd cantităţi diferite de ester tereftalic (40%–80%) restul fiind ester izoftalic (32–11%) şi ester ortoftalic (28–9%).
Proprietăţile plastifianţilor obţinuţi atestă utilizarea produşilor de oxidare a xilenilor tehnici la obţinerea plastifianţilor ftalici de calitate ridicată.

Maşkova, V. V., Ceskaia, N. S., Grişko, T. I., Falkovskii V. B., Veliţkaia, O. I. şi Teplov, B. F., Him. Promişl., nr. 6, 1970, p. 418–420.

Modificarea compoziţiei acizilor graşi în timpul fabricării răşinilor alchidice. A fost efectuată o cercetare asupra modificării compoziţiei acizilor graşi la fabricarea răşinilor alchidice la diferite temperaturi. Drept acizi graşi au fost consideraţi în acest scop cei din uleiurile de in şi cei din uleiul de soia. S-a constatat că răşinile modificate cu acizi graşi din ulei de in se modifică sensibil, datorită creşterii accentuate a conţinutului în acizi graşi di- şi polimeri, atunci cînd temperatura de fabricare se ridică de la 230 la 280°C, pe cînd la cele modificate cu acizi graşi din ulei de soia, conţinutul în acizi graşi di- şi polimeri creşte numai cu circa 10% pînă la 230°C, după care rămîne practic constant pînă la 280°C.

Court, F. H. de la, Cassel, N. P. van şi alk, J. A. M. van der. Farbe Lack, **76**, nr. 8, aug. 1970, p. 751–753.

Adsorbţia pe pigmenţi a unor substanţe macromoleculare din soluţii concentrate. Întrucît în practică, lianţii din sistemele pigment – liant se găsesc în concentraţii mult mai mari decît cele studiate pînă în prezent, au fost extinse cercetările de adsorbţie şi asupra unor asemenea sisteme. Drept pigment a fost ales un pigment de rutil (bioxid de titan) cu suprafaţa specifică de 9,6 m^2/g uscat în prealabil la 110°C timp de 15 ore, iar drept lianţi cîteva tipuri existente în comerţ. Izotermele de adsorbţie arată că la concentraţii mici de substanţe macromoleculare se obţine un maxim, după care izotermele descresc, în unele cazuri putînd atinge chiar valori negative în unele condiţii. Se discută rezultatele comparativ cu comportarea la adsorbţie a unor amestecuri binare din benzen şi alcooli pe doi adsorbanţi diferiţi. S-a constatat o influenţă puternică a naturii dizolvantului asupra adsorbţiei.

Haug, R., Farbe und Lack, **76**, nr. 8, aug. 1970, p. 753–756.

PETROCHIMIE

Compoziţia fracţiunilor C_4 şi C_5 de la piroliza hidrocarburilor şi perspectivele utilizării ei. Sînt date rezultatele obţinute în urma cercetării compoziţiei fracţiunilor C_4 şi C_5 care se formează la piroliza benzinei.
O atenţie deosebită s-a acordat conţinutului în microimpurităţi – compuşi acetilenici, alenici şi ciclopentadienă. Ca materie primă la piroliză s-a utilizat o benzină de distilare primară conţinînd 35–40% *n*-parafine, 40–50% izoparafine, 10–20% naftene şi 4–6% hidrocarburi aromatice.
Fracţiunea C_4 obţinută la 760°C, conţine 26,9–28,4% izobutilenă, 15,3–16,4% 1-butenă, 27,5–30,2% 1,3-butadienă, 9–12,4% *n*-butan, 6,6–7,2% *trans*-2-butenă etc., iar la 770°C– 28,6–29,8% izobutilenă, 12,8–14,4% 1-butenă, 31,3–34,8% 1,3-butadienă, 5,4–10,1% *n*-butan, 5,9–6,7% *trans*-2-butenă, avînd loc o creştere în compuşi acetilenici şi alenici cu creşterea temperaturii.
Prezenţa la cantităţi mai mari de 0,02–0,03% hidrocarburi α-acetilenice îngreunează prelucrarea fracţiunii de piroliză prin chimiosorbţie în soluţie cuproamoniacală şi distilarea extractivă într-o singură treaptă (la piroliza benzinei la 760°C sînt 0,2–0,3%, iar la 770°C, 0,3–0,5% hidrocarburi α-acetilenice). Se dă, de asemenea, compoziţia fracţiunii C_5 care, la fel ca şi fracţiunea C_4 de la piroliza benzinei, nu conţine impurităţi ce nu se pot separa prin distilare extractivă dublă, pe lîngă o rectificare obişnuită.

Pavlov, T. I., Sirotkin, L. A., Stanotkin, A. M., Stepanova, M. S. şi Konoval, I. V. Him. Promişl., nr. 6, 1970, p. 407–410.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Proiectarea unui reactor pentru o instalaţie de alchil-benzeni liniari. Alchilbenzenii liniari, baza pentru fabricarea unor detergenţi biodegradabili, au apărut în industrie de circa 10 ani, ca produşi adecvaţi pentru rezolvarea problemei poluării apelor cauzată de detergenţi sintetici. În Italia, unde alchilbenzenii liniari au fost fabricaţi pentru prima dată (o instalaţie semi-industrială în Milano în 1965 şi o instalaţie de 60 000 t/an în Sardinia, în 1968, a cărei capacitate este dublată în 1970), aceşti produşi se obţin prin clorurarea directă a *n*-alcanilor din domeniul C_{10} – C_{14}, urmată de alchilarea benzenului cu aceste clorparafine, folosind clorura de aluminiu drept catalizator. Numărul de variabile care intervin în întregul proces este foarte mare, din care cauză cheltuielile finale depind de un număr ridicat de parametri.
În articol sînt prezentate cercetările şi proiectările legate de obţinerea alchilbenzenilor liniari care au fost efectuate pe baza următoarelor considerente:

– definirea unui model matematic capabil să reprezinte atît calitativ cît şi cantitativ toţi produşii posibili de clorurare şi alchilare;

– definirea celor mai adecvate condiţii de lucru pentru a transpune rezultatele cercetării pe scară industrială;

– căutarea unor soluţii tehnologice simple, în vederea reducerii atît a cheltuielilor de fabricare, cît şi de investiţii.

Se prezintă unele probleme legate de aplicarea în practică a procesului.

Barilli, F., Calcagno, B., Fiore, L. di, Ghirca, M., Ind Eng. Chem., **62**, nr. 6, iun. 1970, p. 62–67.

Utilizarea uleiului de rapiță și a deșeurilor din producția acestuia drept materii prime în industria detergenților. Uleiul de rapiță conține un amestec de acizi grași C_{18} C_{20} și C_{22}, putînd avea un conținut de acid erucic (C_{22}, pînă la 50%. În R. P. Polonă a fost elaborată o nouă tehnologie care permite hidrogenarea acizilor grași conținuți în uleiul de rapiță și în subprodusele din producția acestuia, pînă la alcoolii nesaturați corespunzători.

Randamentul procesului este de circa 98%. Alcoolii obținuți se prelucrează în continuare prin procedee cunoscute (tratare cu SO_3 gazos) pînă la sulfați de alchil, utilizați drept detergenți. Procedeul este deosebit de eficient din punct de vedere economic.

Nowak, D. și Fabisz, E., Przem. Chem., **49**, nr. 6, iun. 1970, p. 335—337.

CHIMIE ANALITICĂ

Sistem de calcul pentru determinarea și interpretarea analizelor fizice. Pentru determinarea și exploatarea datelor analitice obținute prin măsurători fizice, societatea BASF din R.F.G. a instalat un ordinator electronic. În prima fază, un calculator de tip IBM 1 800 a fost legat în serie cu două spectrometre de masă, un comparator de precizie pentru interpretarea spectrelor de masă înregistrate pe plăci fotografice, două spectroscoape în infraroșu, un integrator electronic și un aparat de transmisie rapidă a cromatogramelor în fază gazoasă înregistrate pe benzi magnetice, cît și alte 10 aparate pentru controlul poluării aerului. Ordinatorul principal era inclus în schema generală a întreprinderii ca un calculator satelit legat de centrul de calcul general. Acest aranjament permite funcționarea simultană a tuturor aparatelor analitice, folosind în acest sens un spațiu minim din memoria sa de ferită, precum și o separare bună în cadrul lucrărilor de rutină privind obținerea și interpretarea datelor respective.

În etapa a doua se prevede conectarea a încă 20 de cromatografe în fază gazoasă.

Günzler, H., Chem. Ing. Tech. **42**, nr. 13, iul. 1970, p. 877—890.

Cercetări asupra separării prin cromatografie pe strat subțire a fenolului, crezolilor izomeri, dimetilfenolilor și naftolilor după reacția cu 1-fenil-2,3-dimetil-4-aminopirazolonă-(5), respectiv formarea de coloranți azoici. Separarea unui amestec de fenol, crezoli izomeri și dimetilfenoli este foarte anevoioasă și nu a putut fi realizată pînă în prezent decît prin cromatografie de gaze. Ca atare, s-a încercat să se treacă o serie de fenoli în produși de reacție, respectiv de cuplare cu coloranți azoici, care produși să fie apoi separați prin cromatografie pe strat subțire. Astfel, amestecul de fenol, cei trei crezoli izomeri, 3,4- 3,5- și 2,5-dimetilfenol (1), cum și 1- și 2-naftol au fost supuși cromatografiei pe strat subțire sub formă de produși de reacție cu 1-fenil-2,3-dimetil-4-aminopirazolonă- (5), respectiv ca produși de cuplare cu clorură de antrachinon-1-diazoniu, benzidină diazotată, *o*-toluidină și *p*-diazodietilanilină. S-a constatat că o separare cromatografică bună se realizează numai după reacția cu 1-fenil-2,3-dimetil-4-aminopirazolonă-(5), respectiv cu clorură de antrachinon-1-diazoniu.

Thielemann, H., Pharmazie, **25**, nr. 7, iul. 1970, p. 418—419.

Cromatografie în faza mobilă supracritică. În cromatografia în intervale de temperatură și de presiune situate în apropierea punctului critic al fazei mobile, volatilitatea substanțelor care se analizează este în mod considerabil modificată ca urmare a puternicei interacțiuni intermoleculare între diferiții componenți ai amestecului care ar trebui să fie separați de faza mobilă. În acest mod se poate găsi metoda de a separa substanțe cu punct de fierbere ridicat, care în mod normal, prin aplicarea cromatografiei la presiune joasă, necesită perioade de eluție prea îndelungate și concentrații prea scăzute pentru identificarea gazului vector. În articol se examinează și comentează, cu ajutorul unor exemple, influențele exercitate de presiune, temperatură și natura fazei mobile și staționare asupra procesului.

Rijinders, G. W., Chem. Ing., Tech., **42**, nr. 13, iul. 1970, p. 890—898.

Determinarea microcantităților de vanadiu cu ajutorul reacției de oxidare a iodurii de potasiu cu apă oxigenată. Se știe că reacția de oxidare a anionului iod cu apă oxigenată.

$$2J^- + H_2O_2 + 2H^+ = J_2 + 2H_2O$$

este catalizată de unele elemente ca: Mo, W, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Fe, Th. S-a stabilit experimental că reacția de mai sus este catalizată și de vanadiu, fenomen care poate fi utilizat pentru determinarea microcantitativă a ionilor de vanadiu din soluții. S-au stabilit condițiile optime necesare pentru obținerea unui efect catalitic maxim în reacția de oxidare și s-au studiat influența *p*H-ului mediului, a concentrațiilor componenților aflați în soluție, a temperaturii de lucru și a prezenței substanțelor de complexare asupra mersului determinării. Sensibilitatea determinării este de $7-10^{-6}$ %.

Liseţkaia, G. S. și Bakal, G. F., Ucr. Him. J., **36**, nr. 7, iul. 1970, p. 709—712.

Separarea prin extracție a molibdenului de reniu și determinarea cantitativă a molibdenului cu ajutorul 5,7-dibrom-8-oxichinolinei. S-au stabilit condițiile optime de formare și de extracție ale complexului molibden(VI) cu 5,7-dibrom-8-oxichinolina și s-au studiat compoziția și proprietățile optice ale complexului obținut în soluții de tetraclorură de carbon. A fost elaborată o nouă metodă directă de extracție și fotocolorimetrare a molibdenului (VI) cu ajutorul 5,7-dibrom-8-oxichinolinei, aplicabilă și în cazul prezenței în soluții a Re(VII). Formula probabilă a complexului de MoO_2 este $(C_9H_4ONBr_2)_2$. Complexul este stabil în interval de 24 ore, iar sensibilitatea reacției este de 0,6 g/ml molibden în extract.

Gorina, D. O. și Jarovski, F. G., Ucr. Him. J., **36**, nr. 7, iul. 1970, p. 707—709.

ECONOMIE ȘI ORGANIZARE

Avantajele tehnico-economice rezultate din utilizarea gazului metan în metalurgia neferoasă. Se prezintă condițiile și posibilitățile de utilizare a gazului metan (inclusiv a metanului impurificat cu azot) în metalurgia neferoasă, atît drept combustibil energetic, cît și ca agent de reducere a metalelor sau a oxizilor acestora în diferite procese tehnologice. Se prezintă comparativ indicii economici rezultați din utilizarea gazului metan și a altor combustibili. Se arată o serie de aspecte tehnice privind reconstrucția unor utilaje metalurgice în vederea trecerii pe gaz metan și avantajele tehnico-economice ce se pot obține.

Gebicki, W., Rudy Metale Niezelazne, **15**, nr. 6, iun. 1970, p. 328—335

DIVERSE

Experimentări asupra vieții membranelor de osmoză inversă din acetat de celuloză. Experiențele întreprinse de autori asupra membranelor osmotice din acetat de celuloză care au funcționat încontinuu timp de 13 luni au demonstrat că acestea nu sînt afectate de degradare prin hidroliză de către apa pură. Fenomenul de îmbătrînire nu apare decît la presiuni de peste 40 bari, ele rămînînd în stare de funcționare la presiuni chiar și mai ridicate. În cursul exploatării membranelor este necesar ca fluidul să fie prefiltrat pentru ca în acest mod să se evite curățirile prea dese ale membranelor.

Desalinarea apei de mare prin osmoză inversă cu obținerea unei salinități finale de 1 g/l este posibil de realizat într-o singură treaptă. Faptul că viața membranelor a atins durate de peste un an justifică, în prezent, generalizarea acestui procedeu pe plan industrial.

Brun, Duriau, Dussaussoy. Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **103**, iul. 1970, p. 1699—1642.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE
ȘI COLORANȚI

FABRICA DE ANTIBIOTICE - IAȘI

PRODUCE

AMPICILINA sodică

6 — *(D) — α-aminofenil acetamido penicilat de sodiu*

Acțiune terapeutică: Ampicilina este o penicilină semisintetică, cu spectru larg, rezistentă la acțiunea acizilor, dar inactivă de către penicilinază. Spectrul său de acțiune cuprinde germeni Gram negativi (Esch coli, Proteus vulgaris și mirabilis, salmonella, Shigella, H. influenzae Neisseria catarrhalis) și Gram pozitivi (Staphilococus aureus, Streptococcus haemoliticus, viriolans și faecalis, Diplococcus pneumoniae.

Față de germenii Gram negativi activitatea sa este în unele cazuri superioară celei a tetraciclinei și cloramfenicolului și de 10 ori mai puternică decît a penicilinei G.

Indicații: tratamentul infecțiilor respiratorii, urinare și digestive cu germeni sensibili la penicilină.

Flacoane a 250 și 500 mg ampicilină anhidră.

METICILINA

2,6-dimetoxipenicilina sodică monohidrat — flacoane.

Flacoane conținînd: 1 g dimetoxibenzamido penicilinat de sodiu monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză activă față de stafilococii producători de penicilinază, rezistenți la alte peniciline. Fiind distrus de sucul gastric Meticilina se administrează exclusiv parenteral.

Indicații: infecții cu stafilococi rezistenți la penicilinele uzuale, infecții complexe (plăgi și arsuri suprainfectate) septicemii.

OXACILINA

5-metil — 3-fenil — 4-izoxazolil penicilină sodică monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză cu administrare orală, rezistentă la acțiunea sucului gastric și parenterală — intramuscular cu spectru de acțiune asemănător penicilinei G fiind activă și în infecțiile cu stafilococi penicilinorezistenți.

Indicații: infecții stafilococice, rezistente la penicilină G, abcese pulmonare, osteomielite, endocardite, furuncule, plăgi infectate, strepto și pneumococii.

Flacoane a 250 și 500 mg oxacilină sodică monohidrat.

SOLVOCILIN®

Rolitetracyclinum (D C I)

Flacoane conținînd 300 mg PMT echivalentul a 0,275 g tetraciclină clorhidrică (pentru administrare intravenoasă) și 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară).

Acțiune terapeutică: derivat al tetraciclinei cu spectru de acțiune asemănător cu al acesteia.

Indicații: infecții cu germeni sensibili la tetracicline, infecții pulmonare (bronhopneumonii, pneumonii, bronșiectazii infectate, pneumonii mixte, ornitoză), infecții ale căilor biliare (colecistită, colangită acută), infecții urinare (pielonefrite, cistite) infecții ginecologice (avorturi febrile, endometrite, postabortum), septicemii cu germeni sensibili, meningite, endocardite, bruceloză, rickettsioze, mono nucleoză infecțioasă, imipietigo, furunculoză, erizipel, gonoree, lues.

Floacoane conținînd 300 mg PTM (pentru administrare intravenoasă) și flacoane conținînd 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară, se va fabrica din anul 1971).

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață.

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEȚUL OLT

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul: — imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
  — Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
  — Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
  — Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

Noi exportăm:

CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ȘI PURE
ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ȘI INSECTICIDE
COLORANȚI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ȘI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

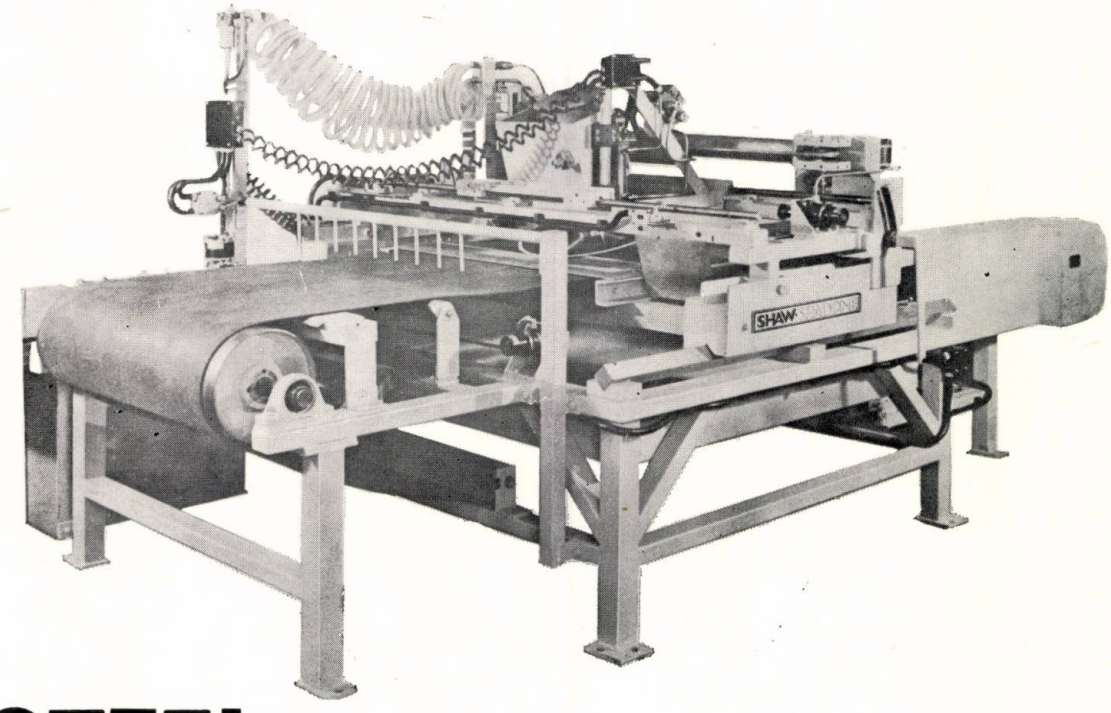
CHIMIMPORT

Ștefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

PUBLICOM

ECHIPAMENTUL SHAW-SPADONE

reprezintă ultima expresie a tehnicii în domeniul producţiei de anvelope



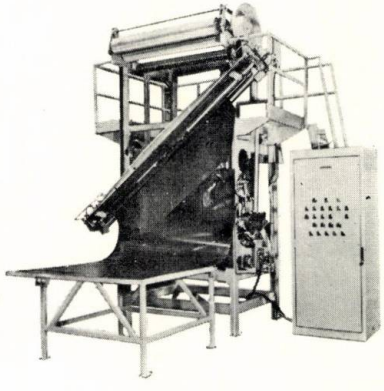
ASTFEL...

MAŞINA DE TĂIAT BENZI DE RULARE

Maşina de tăiat benzi de rulare Shaw-Spadone este concepută pentru viteze mari, de pînă la 22,5 m pe minut şi pentru tăieri de mare precizie pînă la 25 tăieri pe minut. Se recomandă pentru tăierea benzilor de rulare cu o lăţime de pînă la 36" (914 mm) şi o grosime de pînă la 2" (51 mm).

MAŞINA DE TĂIAT ÎN DIAGONALĂ

Maşinile verticale de tăiat în diagonală sînt echipate cu dispozitive automate pentru evacuarea şi ajustarea materialelor realizînd tăierea materialelor la viteze mari, pe o lăţime de pînă la 60" (1524 mm) şi o lungime de pînă la 90" (2286 mm). Printre materialele tipice se numără cord de anvelope, textile de mare rezistenţă, ţesături din sîrmă, materiale Vee pentru curele.



Alte echipamente Shaw-Spadone: Maşini de îmbinare la capete a benzilor de rulare, maşini de tăiat şi stivuit şi o gamă completă de maşini de tăiat baloţi, de la bancuri mici, pînă la maşini mari automate.

FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

Maşini individuale şi uzine complete, precum şi proiecte pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice.
Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi producţiei de maşini pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice ne permite să realizăm proiecte complete pentru uzine, inclusiv instalarea şi pornirea acestora.
Firma Francis Shaw dispune de service-uri în întreaga lume.

Firmă producătoare de echipamente pentru industria cauciucului şi materialelor plastice
Francis Shaw & Co Ltd.
Centrala birourilor de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester. Tel. 061—223 1313.
Telex: 66—357
Birouri la Londra, Birmingham, Canada, România
Agenţii şi construcţii autorizate în toată lumea.

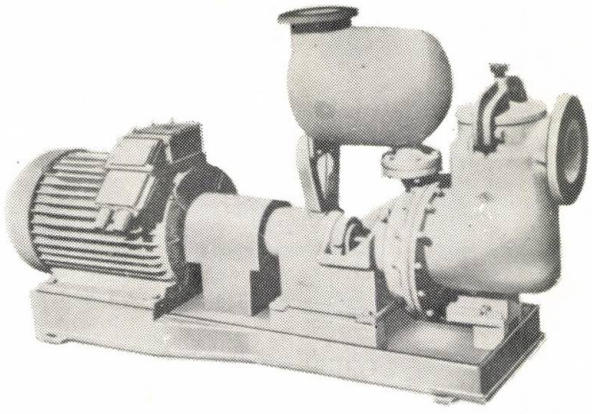
PUBLICOM

Siguranţa de pompare datorită simplicităţii produselor britanice La BOUR

Caracteristica tuturor pompelor British La BOUR este concepţia simplă, care le face să fie sigure. Toate pompele sînt prevăzute cu etanşatoare mecanice interschimbabile sau cu inele de presgarnitură. Avem la dispoziţie 17 materiale pentru construirea pompelor La BOUR, astfel încît este asigurată manipularea sigură a lichidelor celor mai dificile. Firma British La BOUR produce o gamă largă de pompe pentru industria chimică, inclusiv pompe SZ, DZT, UHL şi UPL.

Cereţi informaţii complete privitoare la sortimentul de pompe British La BOUR.

Balanţa hidraulică, realizată prin recirculare, a fost principiul folosit de British La BOUR la pompa cu auto-umplere din 1922. Acest principiu, care nu a fost niciodată părăsit, constituie o caracteristică a sortimentului de pompe de tip UHL, produse de La BOUR pentru utilizări în domeniul chimic. Seria UHL acoperă regimuri de pînă la 280 m³/oră şi ridică pînă la 80 metri.



BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

Denington Industrial Estate, Wellingborough. Northants, England.
Telefon: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Telegrame; La BOUR PUMP WBORO

PUBLICOM

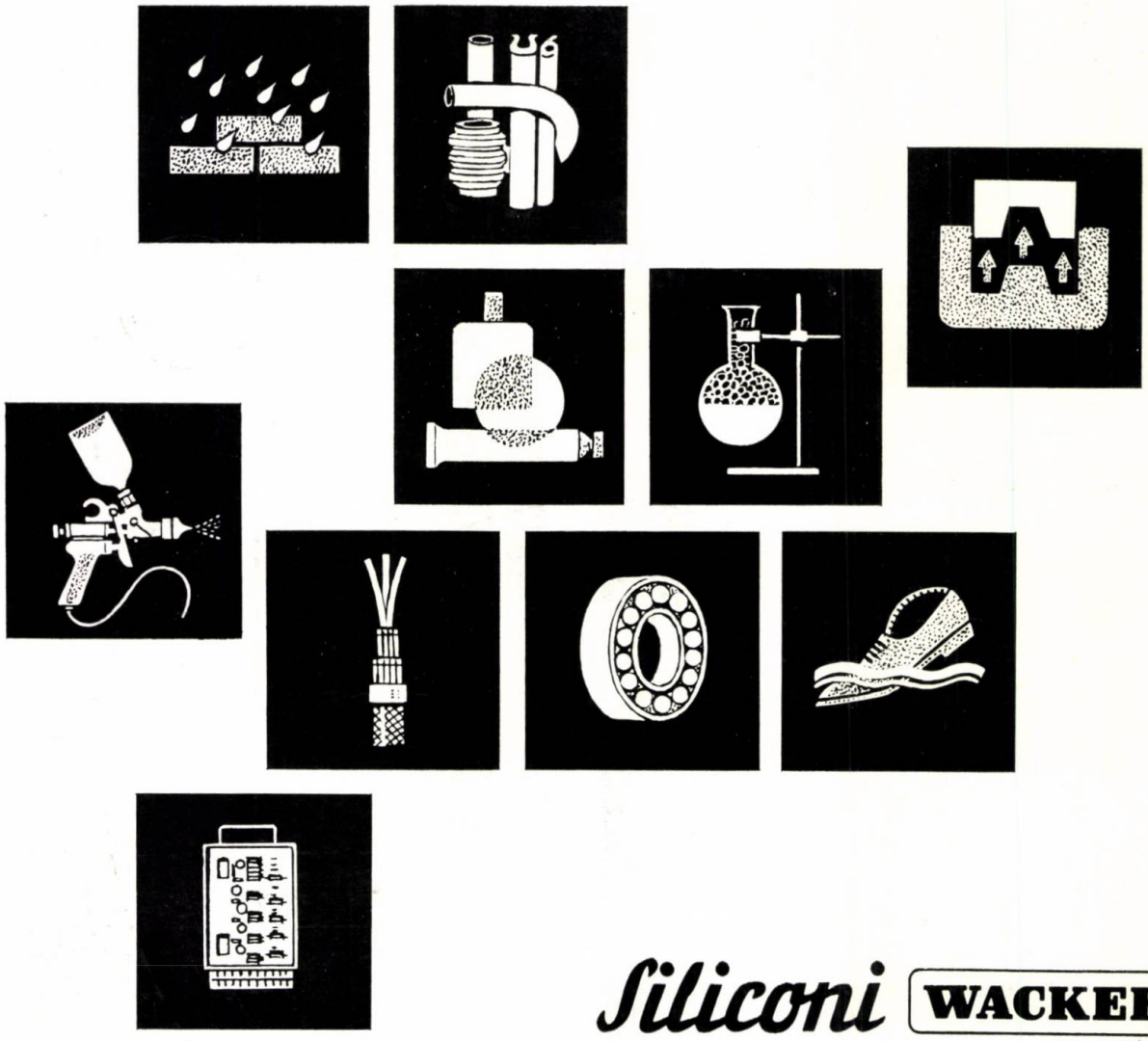
CONDUCTE DE STICLĂ SIAL ®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică în vertical, din masa de sticlă specială, borosilicat SIAL ®. Această sticlă prezintă o rezistență mare chimică și mecanică și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale.

Țevile de sticlă sînt produse cu diametru interior de 15, 25, 32, 40, 50, 60, 65 mm, cu lungimi pînă la 3 000 mm, însoțite de o serie completă de piese auxiliare. Parametrii tehnici ai posibilităților de folosire: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creșterea temperaturii, și 60°C la scăderea temperaturii, fac posibilă folosirea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, care lucrează cu transportul de fluide.

Importator: TEHNOIMPORT, C. P. 110 — București. MAȘINIIMPORT, Calea Victoriei 133, București
Producător: Slovenské závody technického skla. Bratislava, Cehoslovacia
Exportator: GLASSEXPORT A. G., Liberec, Cehoslovacia

PUBLICOM



Siliconi WACKER

pentru industrie

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca separatori la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți termici etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, ca material electroizolant, medii de amortizare etc. ș.a.

Lubrefianți siliconici
pentru rulmenți cu bile și cilindri la temperaturi înalte și joase.

Materiale antispumante siliconice
pentru despumarea sistemelor apoase și neapoase

Materiale de impregnare siliconice
pentru piele, zidărie, hîrtie și textile.

Rășini siliconice
pentru vopsiri termorezistente, pentru combinații cu materii prime organice pentru lacuri, ca lacuri electroizolante din clasa de izolare F și H

Agenți de finisare siliconici
adezivi pentru materiale plastice armate.

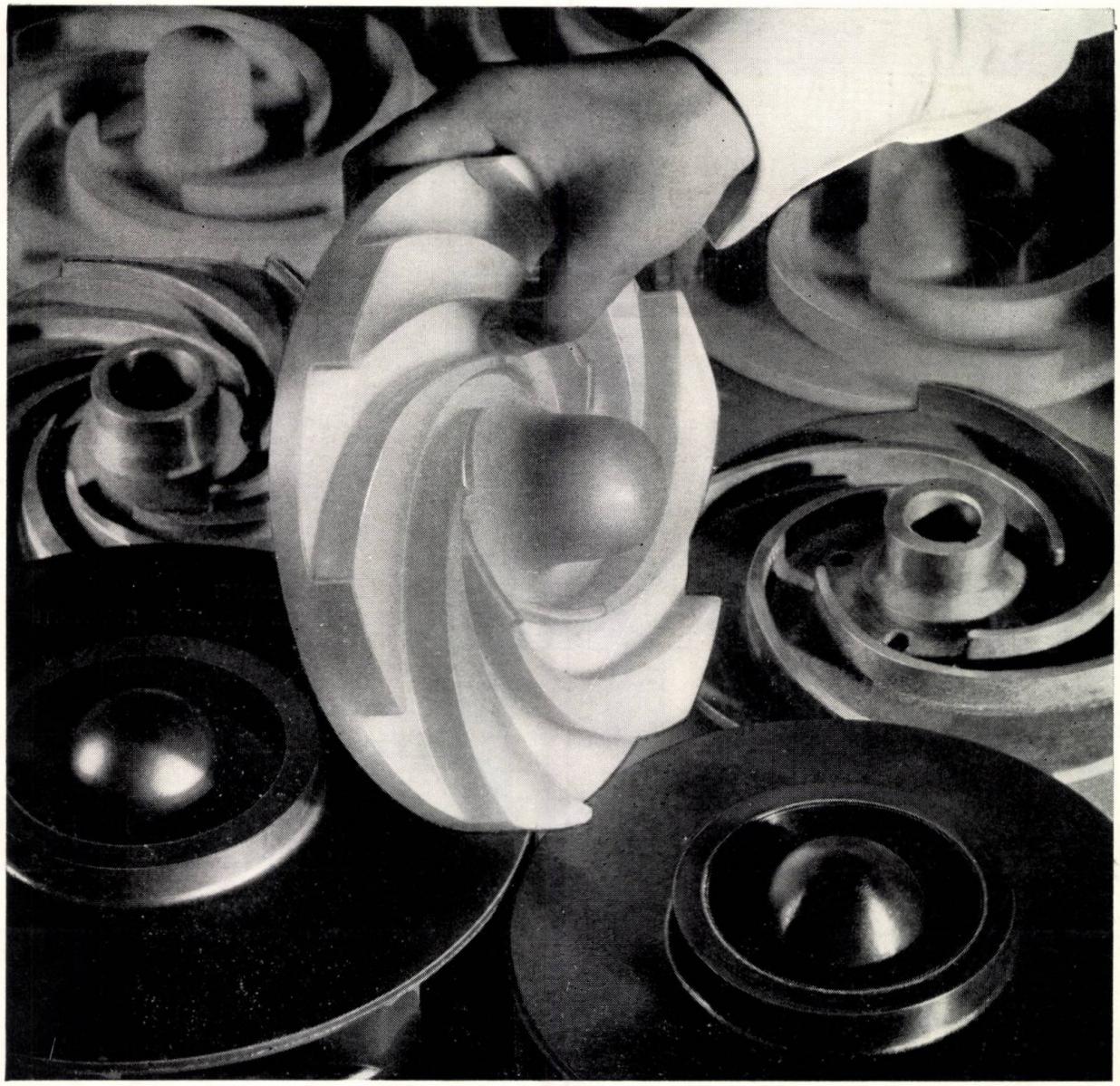
Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la cald, pentru piese formate și extrudate, ca : garnituri, tuburi, cabluri, conducte, căptușirea cilindrilor etc.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la rece, pentru autoformarea de matrițe elastice de turnare, ca material elastic de etanșare, ca material elastic de inserție pentru scheme și instrumente sensibile

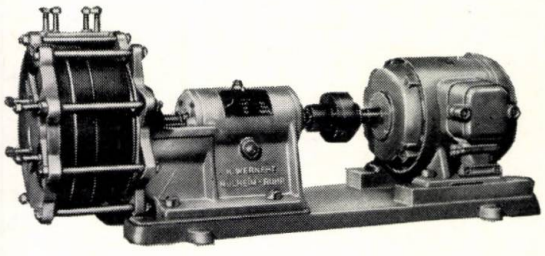
---

Siliconii Wacker rezolvă multiple probleme. Adresați-vă nouă și vă acordăm cu plăcere consultații și informații.

WACKER-CHEMIE GMBH
8 München 22, Postfach,
Telefon (0811) 21091, Telex 05/28 121,
Bundesrepublik Deutschland
Republica Federala a Germaniei



Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

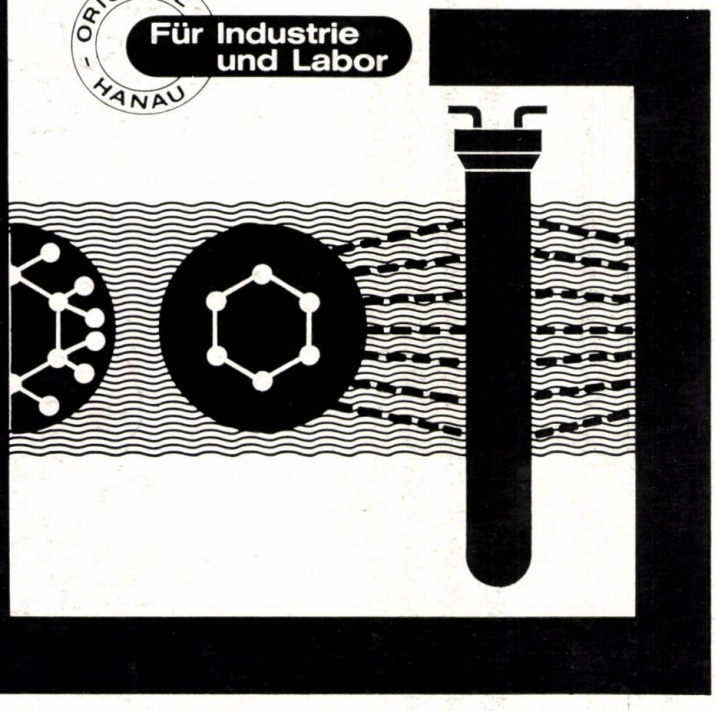
PUBLICOM

A 1259

TAUCHLAMPEN

ORIGINAL – HANAU

Für Industrie und Labor



LĂMPI IMERSIBILE
ORIGINAL HANAU

Pentru industrie și laboratoare

Lămpi imersibile pentru fotochimie: de înaltă presiune Hg: 150 W — 40 kW de joasă presiune Hg: 15 W — 150 W (înaltă presiune Hg și cu dotare metalo-halogenică). Program complet pentru utilizarea în laboratoare sau în producția industrială.

VĂ RUGĂM CEREȚI
PROSPECTELE NOASTRE DETALIATE

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

ORIGINAL HANAU

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

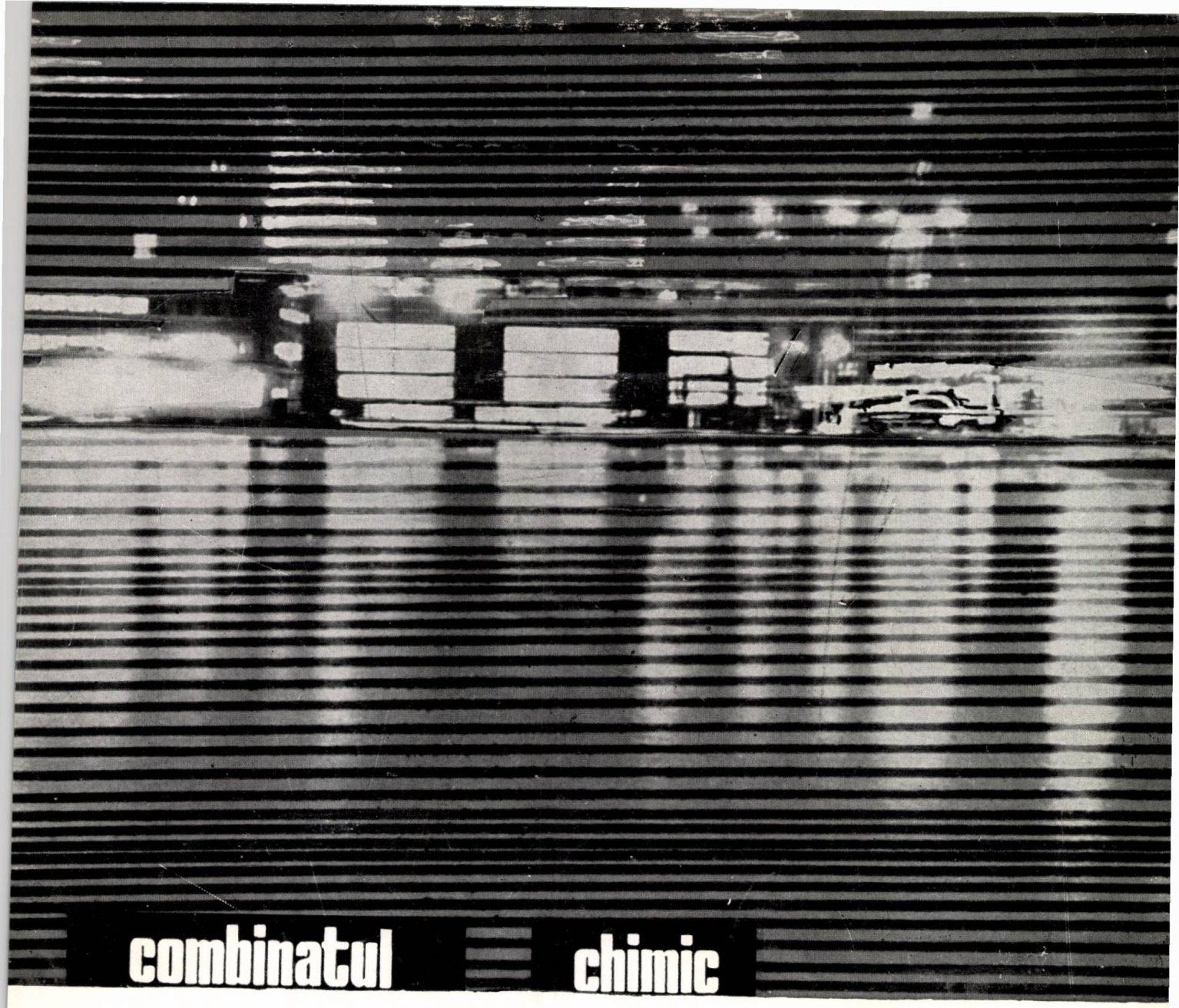
AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution



combinatul chimic

Tîrnăveni

- PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

- PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță: albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Plăci pentru pardoseală gri și roșii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

PEINTURE ET VERNIS

fabriqués en Roumaine

— *Couleurs de fond solubles dans l'eau* applicables par les procédés: imersion, flow-coating, arrosage.
— *Emaux à séchage au four* pour le recouvrement des superficies metalliques: automobiles, électromoteurs, autobus, poids lourds, appareils d'usage ménager.
— *Peintures pour constructions immobilières* pour le finissage des constructions en maçonnerie dans l'intérieur ou dans l'extérieur.
— *Résines polyestériques non-saturées* pour la production des vernis et pour moulage, dans l'industrie des matières plastiques.
— Émaux à base de résines synthétiques alkydiques
— Emaux à base de nitrocellulose
— Peintures à l'huile
— Peintures intermédiaires à base de résines synthétiques à séchage au four
— Nitro vernis et vernis polyestériques non saturés
— Emaux à base de perchlorevinyle

Les produits ci-dessus sont disponibles en différentes couleurs et nuances assorties.

Produits de qualité supérieure de l'industrie roumaine de peintures et vernis.

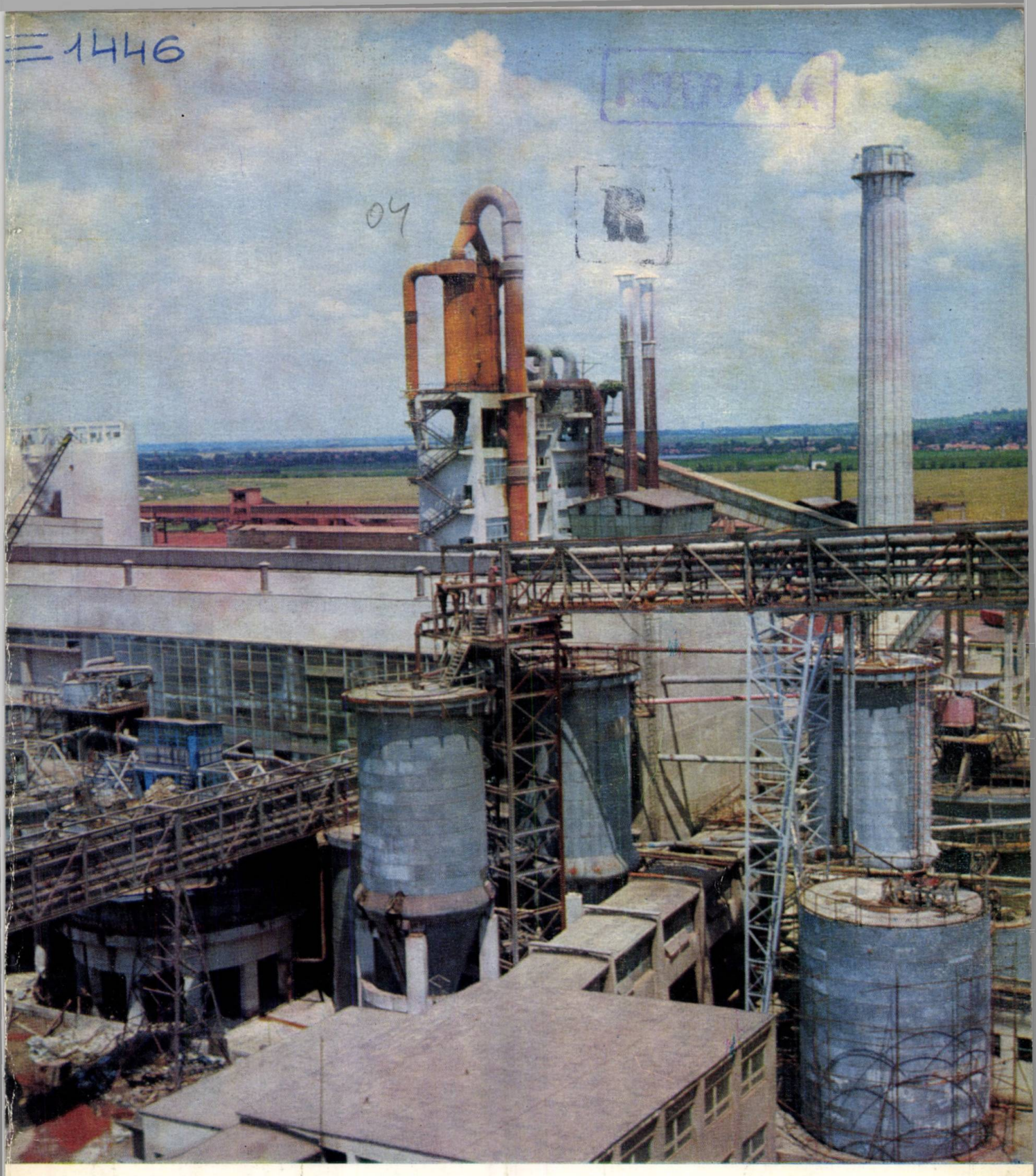
Exportateur:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucarest — Roumanie 10, Bd. Republicii B.P. 525
Telex 184 et 185 — Téléphone 16.06.36 Télégrammes: CHIMIMPORT — Bucarest

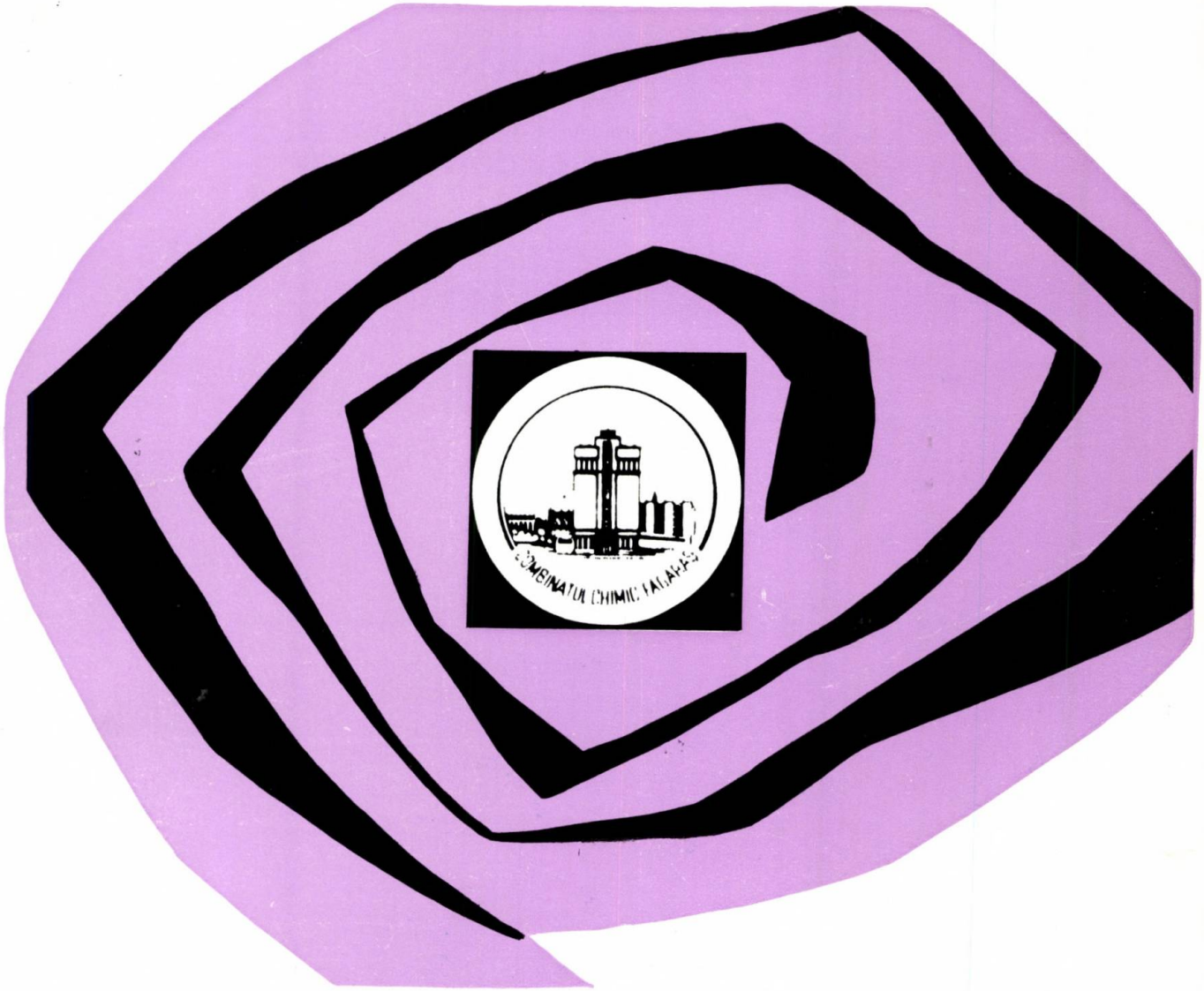
E 1446



DECEMBRIE 1970 ★ Vol. 21 p. 729—792
BUCUREȘTI — ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

12



COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959
Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentraţia 68—73%
Se poate folosi la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări
N.I. 3667/1966
Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obţinerea sulfurii de sodiu.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963
Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE—FĂGĂRAŞ

Nr. 12
DECEMBRIE
VOL. 21
1970

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

M. N. TILICENCO 729—731 **Cîteva reacţii noi în seria 1,5-dicetonelor**

N. BĂRBULESCU, C. NICOLAU C. GREFF şi F. COCU 733—735 **Compuşi de incluziune ai tioureei utilizaţi în separarea şi stabilizarea unor compuşi organici**

S. MAGER 737—742 **Rezonanţa magnetică nucleară. Aplicaţii în chimia organică. II**

V. PĂRĂUŞANU, GH. IONIŢĂ L. CSOMONTANYI şi C. CRISTEA 743—746 **Sinteza etilenclorhidrinei prin hidroclorurarea oxidului de etilenă în fază lichidă**

FL. OPREA, M. IENCIU şi N. PANAIT 747—750 **Cercetări privind procesul de decuprare a plumbului**

M. BREKNER 751—755 **Studiul structurii chimice a negrului de fum prin metoda de rezonanţă electronică de spin (R.E.S)**

T. D. IONESCU şi I. Gh. CONSTANTINESCU 757—760 **Studiul solubilizării şi levigării componenţilor nutritivi din îngrăşăminte**

C. FIROIU şi O. IONESCU 761—764 **Contribuţii la depunerea pe cale galvanică a aliajelor Fe-Cr-Ni**

G. DEIXNER şi Fl. VASILIU 765—769 **Consideraţii privind conceptul de calitate**

Gr. POPA şi C. PĂTROIESCU 770—774 **Dozarea spectrofotometrică a indiului din aliaje cu o serie de coloranţi organici bazici**

CRONICĂ
732

BREVETE
736; 756

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
775—780

DOCUMENTARE
780—785

INDEX ALFABETIC PE AUTORI ŞI PROBLEME PE ANUL 1970
786—792

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, **ing. I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă Uzina de alumină—Oradea (vedere parţială)

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

MUNICIPIUL RÎMNICU VÎLCEA

Județul Vîlcea

Obține pe baza unor tehnologii moderne de un înalt nivel tehnic următoarele produse:

1. PRODUSE DE OXO-SINTEZĂ CU CALITĂȚI SUPERIOARE:

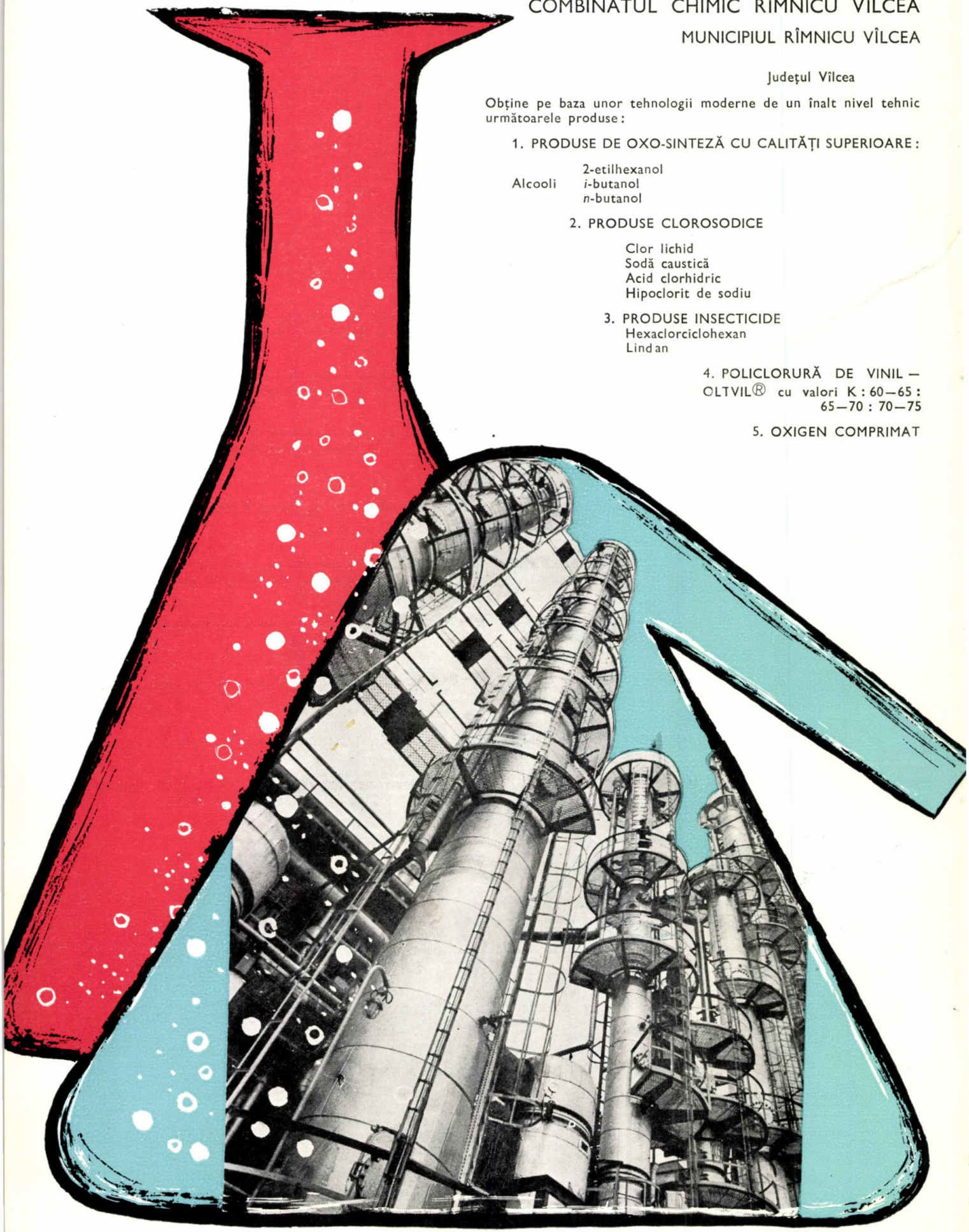
Alcooli
- 2-etilhexanol
- *i*-butanol
- *n*-butanol

2. PRODUSE CLOROSODICE
- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Hipoclorit de sodiu

3. PRODUSE INSECTICIDE
- Hexaclorciclohexan
- Lindan

4. POLICLORURĂ DE VINIL — OLTVIL® cu valori K: 60—65: 65—70: 70—75

5. OXIGEN COMPRIMAT



CONTENTS

M. N. TILICENCO

Some new reactions in the series of 1,5 diketones 729

N. BĂRBULESCU, GH. NICOLAU, C. GREFF, F. COCU:

Inclusion compounds of thiourea used in the separation and stabilization of some organic compounds 733

S. MAGER

Nuclear magnetic resonance. Applications in organic chemistry, II..... 737

V. PĂRĂUȘANU, GH. IONIȚĂ, L. CSOMONTANYI, C. CRISTEA

The synthesis of ethylen chlorohydrine by the hydrochlorination of ethylene oxide in the liquid phase..... 743

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Investigations on the lead decoppering process 747

M. BREKNER

The study of the chemical structure of carbon black by the spin electronic resonance method 751

T. IONESCU, I. GH. CONSTANTINESCU

Study on the solubilization and levigation of the nutrient compounds in fertilizers 757

C. FIROIU, O. IONESCU

Contributions to the galvanic deposition of Fe-Cr-Ni alloys 761

G. DEIXNER, FL. VASILIU

Considerations regarding the quality concept 765

GR. POPA, C. PĂTROIESCU

The spectrophotometric determination of indium in alloys with a series of basic organic dyes 770

M. N. Tilicenco: **Some new reactions in the series of 1,5-diketones**

In this note are presented the investigations on the chemistry of 1,5 diketones.
The reactions of Reformatzki, Darzens, Mannich as well as those of aminocyaniding, hydrocyaniding and condensation with ammonium nitrotelimestone mixtures have been studied.
The products obtained are of great theoretical and practical interest.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 729
D.C. 547.422:541.124

M. Bărbulescu, Gh. Nicolau, C. Greff, F. Cocu: **Inclusion compounds of thiourea used in the separation and stabilization of some organic compounds**

Inclusion compounds of thiourea with bicyclic enamines, with derivatives of piperidine or with methy cyclohexanone were obtained. Adducts permitted the stabilization and separation in pure state of these compounds from the mixture.

Rev. Chim. 21, 1970, nr. 12, p. 733
D.C. 547.496.3

V. Părăușanu, Gh. Ioniță, L. Csomontanyi, C. Cristea: **The synthesis of ethylene chlorohydrine by the hydrochlorination of ethylene oxide in the liquid phase**

Experimental data concerning the synthesis of ethylene chlorohydrine from ethylene oxide in the liquid phase and hydrochloric acid. The results obtained regarding the yield and quality of the final product are similar to those obtained in the process using both reactants in the gaseous phase. The variant developed, eliminates the polymerization phenomenon and enhances operation reliability by the reduction of explosion possibilities.

Rev. Chim. 21, 1970, nr. 12. p. 743
D.C. 547,422.22. — 31:66.094.403

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Investigations regarding the lead decoppering process**

The experimental investigations carried ont enabled the establishment of some new viewpoints on the mechanism of the course of the decoppering process of raw lead. The determinations effected have shown that lead is decoppered much better in the presence of tin, while antimonium in higher concentrations may render the decoppering process more defficult. The kinetic study of the process permitted the establishment of relations showing the solubility of copper in lead, depending on the temperature within the 330—380°C range.
In fine decoppering, with the increase of the Sn content in the lead, it is not necessary any more to work with a C: S ratis of 1:2 which can be diminished to 1:1, ensuring the achievement of a better ecoppering. In the case of lead impurified with Sn, when the Cu concentration exceeds the solubility evel, fine decoppering may be considered as a mechanical process coupled, to a certain extente, to a chemical one.

Rev. Chim. 21, 1970, nr. 12, p. 747
D.C. 669.443.9

T. Ionescu, I. Gh. Constantinescu: **Study on the solubilization and levigation of the nutrien compounds in fertilizers**

A comparative study of the manner in which the nutrient elements administered through standard fertilizers or through ionium fertilizers — hard to levigate — are solubilized and levigated.
Based on experimental determinations, a calculation method was developed which, depending on soil parameters, climatic conditions, and fertilizer characteristics, permits the establishment of the optimum dose, in order to ensure a minimum loss of nutrient elements due to, levigation processes.

Rev. Chim. 21, 1970, nr. 12, p. 757
D.C. 631.8:541.8

C. Firoiu, O. Ionescu: **Contributions to the galvanic deposition of Fe-Cr-Ni alloys**

The work contains contributions regarding the galvanic production of the ternary Fe — Cr — Ni alloys from Complexon III, base electrolytes. The influence of current density, of temperature and of the pH value on the aspect and composition of the alloys and on the current yield has been studied. Depending on working conditions one obtains showy alloys with current yields between 5—20%, the composition of which varies within the following limits. 20—75% Fe, 20—55% Cr and 8—20% Ni. The electrolyte experimented has the advantage of not requiring frequent corrections during operation.

Rev. Chim. 21, 1970, nr. 12, p. 761
D.C. 669.15'26'24

СОДЕРЖАНИЕ

М. Н. ТИЛИЧЕНКО

Несколько новых реакции в серии 1,5 дикетонов 729

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Г. НИКОЛАУ, К. ГРЕФФ, Ф. КОКУ:

Включительные соединения тиомочевины применяемые при отделении и стабилизации ряда органических соединении 733

С. МАГЕР:

Ядерный магнитный резонанс. Применения в органической химии. II 737

В. ПЭРЭУШАНУ, Г. ИОНИЦЭ, Л. ШОМОНТАНИИ, К. КРИСТЯ:

Синтез этиленхлоргидрина путем гидрохлорирования окиси этилена в жидкой фазе 743

ФЛ. ОПРЯ, М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ:

Исследования по процессу обезмеднения свинца 747

М. БРЕКНЕР

Изучение химической структуры сажи путем электронного спинового резонанса 751

Т. ИОНЕСКУ, И. КОНСТАНТИНЕСКУ:

Изучение растворяемости и выщелачивания питатательных составных из удобрении 757

К. ФИРОЮ, О. ИОНЕСКУ:

К вопросу гальванического отложения сплавов Fe-Cr-Ni 761

Г. ДЕЙКСНЕР, ФЛ. ВАСИЛИУ:

Соображения относительно понятия о качестве 765

Г. ПОПА, К. ПЭТРОИЕСКУ

Спектрофотометрическое дозирование индия из сплавов с рядом основных органических красителей 770

М. Н. Тиличенко: **Несколько новых реакции в серии 1,5 дикетонов.**

В настоящей работе представлены результаты полученные автором в области химии 1,5 дикетонов. Исследовались условия и ход реакции Реформатского, Дарзана, Манниха, аминоцианирования, гидроцианирования и реакция с нитроалканами над 1,5 дикетонами. Полученные продукты представляют большой теоретический и практический интерес.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 729
Д.К. 547.422:541.124

Н. Бэрбулеску, Г. Николау, К. Грефф, Ф. Коку: **Включительные соединения тиомочевины применяемые при отделении и стабилизации ряда органических соединении**

Получили включительные соединения тиомочевины с бициклическими энаминами, с производными пиперидина или с метилциклогегсаноном. Адукты позволили стабилизировать и отделить в чистом виде эти соединения из смеси. Разработали метод анализа адуктов тиомочевины путем И.К. спектроскопии.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 733
Д.К. 547.496.3

В. Пэрэушану, Г. Ионицэ, Л. Шомонтании, К. Кристя: **Синтез этиленхлогридрина путем гидрохлорирования окиси этилена в жидкой фазе**

Приводят опытные данные относительно синтеза этиленхлоргидрина из окиси этилена в жидкой фазе и газообразной соляной кислоты. Полученные результаты идентичны в отношении выхода и качества конечного продукта с продуктами полученными в процессе где используются оба реагента в газовой фазе. Разработанный вариант исключает феномены полимеризации и увеличивает уверенность при эксплуатации благодаря уменьшению возможностей взрыва.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 743
Д.К. 547.422.22—31:66.094.403

Фл. Опря, М. Иенчу, Н. Панаит: **Исследования по процессу обезмеднения свинца**

Проведенные опытные исследования дали возможность установить некоторые точки зрения относительно прохождения процесса обезмеднения необработанного свинца. Проведенные определения показали что свинец обезмедняется гораздо лучше в присутствии олова, а антимоний в больших концентрациях может затруднить развертывание процесса обезмеднения. Кинетическое изучение процесса позволило установить отношения которые указывают растворимость меди в свинце в зависимости от температуры в промежутках 330—380°C. При таком обезмеднении с увеличением Sn в свинце нет необходимости работать с отношением Cu: S—1:2; его можно уменьшить на 1:1 когда обезпечивается достижение лучшего обезмеднения. Для свинца с примесью Sn, когда концентрация Cu была больше чем предел растворимости, тонкое обезмеднение можно считать механическим процессом соединенным в определенной мере с химическим процессом.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 747
Д.К. 669.443.9

Т. Ионеску, И. Константинеску: **Изучение растворяемости и выщелачивания питательных составных из удобрении**

Авторы приводят сравнительное изучение способа каким растворяются и выщелачиваются питательные элементы внесенные при помощи классических удобрении или через ионитические тяжело выщелачиваемые удобрения. На основе опытных определении установили способ расчета, который в зависимости от параметров почвы, климатических условии и характеристик удобрении позволяет установить оптимальную дозу с тем что бы как можно меньше терять питательные элементы благодаря процессу выщелачивания.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 757
Д.К. 631.8:541.8

К. Фирою, О. Ионеску: **К вопросу гальванического отложения сплавов Fe-Cr- N**

Работа содержит вклад по получению гальваническим путем третичных сплавов Fe—Cr—Ni из электролитов на основе комплексона III. Изучали влияние плотности тока, температуры и pH на вид и состав сплавов и на выход тока. В зависимости от условии работ получают красивые сплавы с выходом тока между 5—20%, состав которых варьирует в пределах: 20—75% Fe, 20—55% Cr и 8—20% Ni. Исследуемый электролит представляет то преимущество что не требует коррекции во время эксплуатации.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 761
Д.К. 669.15'26'24

INHALT

M. N. TILICENCO

Einige neue Reaktionen in der Serie der 1,5-Diketone 729

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAU, C. GREFF F. COCU

Inklusionsverbindungen des Thioharnstoffs für die Trennung und Stabilisierung einiger organischen Verbindungen 733

S. MAGER

Magnetische Kernresonanz. Anwendungen in der organischen Chemie. II.... 737

V. PĂRĂUȘANU, GH. IONIȚĂ, L. CSOMONTANYI, C. CRISTEA

Synthese des Äthylenchlorhydrins durch Hydrochlorierung des Äthylenoxyds in der flüssigen Phase 743

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Untersuchungen in bezug auf die Entkupferung des Bleis 747

M. BREKNER

Untersuchung der chemischen Struktur des Russes durch das Verfahren der elektronischen Spinresonanz 751

T. IONESCU, I. GH. CONSTANTINESCU

Untersuchung der Lösbarkeit und Einschwämmbarkeit der Nährstoffverbindungen in Düngemitteln 757

C. FIROIU, O. IONESCU

Beiträge zur galvanischen Absetzung der Fe-Cr-Ni-Legierungen 761

G. DEIXNER, FL. VASILIU

Erwägungen im Zusammenhang mit dem Qualitätsbegriff 765

GR. POPA, C. PĂTROIESCU

Spektrophotometrischer Nachweis des Indiums in Legierungen mit einer Reihe basischer organischer Farbstoffe.... 770

M. N. Tilicenco: **Einige neue Reaktionen in der Serie der 1,5-Diketone**

Der Verfasser bietet einen Überblick auf die Untersuchungen im Zusammenhang mit der chemischen Beschaffenheit der 1,5-Diketone. Es wurden die Reaktionen Reformatzki ,Darzenes und Mannich, die Aminozyanierung, Hydrozyanierung and Kondensierung mit Nitroalkane untersucht.
Die Ergebnisse sind sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Standpunkt aus von grossem Interesse.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 729
D.K. 547.422:541.124

M. Bărbulescu, G. Nicolau, C. Greff, F. Cocu: **Inklusionsverbindungen des Thioharnstoffs für die Trennung und Stabilisierung einiger organischen Verbindungen**

Die Experimente waren darauf ausgerichtet enamine, bizyklische Inklusionsverbindungen des Thioharnstoffs mit Derivaten des Piperidins oder Methylzyklohexanols zu erzielen. Diese Verbindungen ermöglichten die Stabilisierung und Trennung dieser Stoffe in reinem Zustand aus dem Gemisch.
Es wurde ein Verfahren zur Analyse der Thioharnstoffverbindungen durch Infrarotspektroskopie entwickelt.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 733
D.K. 547.496.3

V. Păraușanu, Gh. Ioniță, L. Csomontanyi, C. Cristea: **Synthese des Äthylenchlorhydrins durch Hydrochlorierung des Äthylenoxyds in der flüssigen Phase**

Der Aufsatz enthält Versuchsdaten in bezug auf die Synthese des Äthylenchlorhydrins in Äthylenoxyd in der flüssigen Phase und in Salzsäure. Was die Ausbeute und die Qualität des Erzeugnisses betrifft wurden ähnliche Ergebnisse wie im Prozess erzielt, in dem beide Reagenzien in der gasförmigen Phase verwandet werden, Diese Variante schliesst die Polymerisationserscheinungen aus und erhöht – infolge der Verminderung der Explosionsmöglichkeiten – die Betriebssicherheit.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 743
D.K. 547.422.22—31:66.094.403

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Untersuchungen in bezug auf die Entkupferung des Bleis**

Die vorgenommenen Forschungen ermöglichten die Festlegung neuer Standpunkte über den Verlauf des Entkupferungsprozesses von Rohblei. So kann das Blei in Anwesenheit von Zinn besser entkupfert werden, während Antimon in grösseren Konzentrationen den Verlauf der Entkupferung erschwert. Die kinetische Untersuchung des Prozesses ermöglichte die Festlegung von Beziehungen, die darauf hinweisen, dass die Löslichkeit des Kupfers in Blei im Temperaturbereich 330–380°C liegt.
Bei Feinentkupferung und der Erhöhung des Zinngehalts im Blei ist es nicht mehr nötig mit dem Verhältnis Cu: S – 1:2 zu arbeiten, sondern dies kann auf 1:1 herabgesetzt werden, wobei eine bessere Entkupferung erzielt wird. Ist in dem, mit Zinn durchsetztem Blei die Kupferkonzentration grösser als die Lösungsgrenze, kann die Feinentkupferung als ein mechanischer Prozess betrachtet werden, der in gewisser Weise mit einem chemischen Prozess verbunden ist.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 747
D.K. 669.443.9

T. Ionescu, I. Gh. Constantinescu: **Untersuchung der Lösbarkeit und Einschwämmbarkeit der Nährstoffverbindungen in Düngemitteln**

Die Verfasser untersuchen vergleichsweise die Löse- und Einschwämmöglichkeit von Nährstoffen, die durch herkömmliche oder durch schwer einschwämmbare ionitische Düngemittel dem Boden zugeführt werden.
Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde eine Berechnungsmethode ausgearbeitet , mit deren Hilfe, im Verhältnis zu den Bodenparametern, den Witterungsverhältnissen und den Kennzeichen der Düngemittel, eine Optimaldosis festgelegt wird, durch die, als Folge des Einschwämmungsprozesses hervorgerufene Nährstoffverluste auf ein Mindestmass gesenkt werden.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 757
D.K. 631.8:541.8

C. Firoiu, O. Ionescu: **Beiträge zur galvanischen Absetzung der Fe-Cr-Ni-Legierungen**

Der Aufsatz umfasst Beiträge über die galvanische Gewinnung der ternären Fe-Cr-Ni-Legierungen aus Elektrolyten auf Complexon-III-Basis. Es wurde der Einfluss der Stromdichte, der Temperatur und des pH auf den Aspekt und die Zusammensetzung der Legierungen und die Strommenge untersucht. Im Verhältnis zu den Arbeitsbedingungen werden entsprechende Legierungen bei einer Stromausbeute von 5–20% erzielt, deren Zusammensetzung im Vergleich 20–75% Fe, 20–55% Cr und 8–20% Ni liegt.
Das beim Versuch verwendete Elektrolyt weist den Vorteil auf, dass während des Betriebs keine Korrekturen notwendig sind.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 761
D.K. 669.15'26'24

SOMMAIRE

M. N. TILICENCO

Quelques nouvelles réactions dans la série 1,5-dicétones 729

N. BĂRBULESCU, C. NICOLAU, C. GREFF, F. COCU

Les composés d'inclusion de la thiourée utilisés dans la séparation et la stabilisation de certains composés organiques 733

. MAGER

La résonance magnétique nucléaire. Application en chimie organique. II.... 737

V. PĂRĂUȘANU, GH. IONIȚĂ
L. CSOMONTANYI, C. CRISTEA

La synthèse de l'éthylènechlorehydrine par la hydrochloruration de l'oxyde de l'ethylène en phase liquide 743

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Recherches sur le processus de décuivrage du plomb 747

M. BREKNER

Etude de la structure chimique du noir de fumée par des méthodes de résonance électronique de spin 751

T. IONESCU, I. GH. CONSTANTINESCU

L'étude de la solubilisation et de la désalcalisation des composants nutritifs des engrais 757

C. FIROIU, C. IONESCU

Contributions au dépôt des alliages Fe-Cr-Ni par voie galvanique 761

G. DEIXNER FL. VASILIU

Considération sur le concept de qualité 765

GR. POPA, C. PĂTROIESCU

Le dosage spectrophotométrique de l'indium des alliages avec une série de colorants organiques basiques 770

M. N. Tilicenco: **Quelques nouvelles reactions dans la série 1,5-dicétones**

Dans cette note sont présentés les recherchees dans la chimie de 1,5-dicétones.
On a etudié les réactions de Reformatzki, Darzens, Mannich, d'aminocianuration, de hydrocianuration et de condensation avec des nitroalcanes.
Les produits obténus présentent un grand intêret du point de vue théorique et pratique.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 729
C.D. 547.422:541.124

N. Bărbulescu, G. Nicolau, C. Greff, F. Cocu: **Les composés d'inclusion de la thiourée utilisés dans la separation et la stabilisation de certains composés organiques**

On a obtenu des composés d'insertion de la thiourée avec des enamines bicycliques, des derivés de la piperidine et la méthyl cyclohexanone. Les adducts ont permis de stabiliser et de séparer en état pur ces composés de leur mélange.
On a établie une méthode d'analyse des adducts de la thiourée par spectroscopie en I.R.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12 p. 733
C.D. 547.496.3

V. Părăușanu, Gh. Ioniță, L. Csomontanyi, C. Cristea: **La synthèse de l'étylènechlorehydrine par la hydrochloruration de l'oxyde de l'étylène en phase liquide**

Les auteurs présentent les données expérimentales concernant la synthèse de l'étylène-chlorehydrine à partir de l'oxyde d'étilène en phase liquide et de l'acide chlorhydrique.
Les résultats obtenus sont similaires avec ceux obtenus dans le processus qui utilise les deux réactants en phase gazeuse, sous le rapport du rendement et de la qualité du produit final.
La variante élaborée élimine les phénomènes de polymérisation et augmente la sécurité dans l'exploitation par la réduction des risques d'explosion.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12 p. 743
C.D. 547.422.22—31:66.094.403

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Recherches sur le processus de décuivrage du plomb**

Les recherches expérimentales effectuées ont conduit à de nouvelles manières d'envisager le mécanisme de déroulement du processus de décuivrage du plomb brut. Les déterminations pratiquées ont montré que le décuivrage du plomb s'effectue beaucoup mieux en présence de l'étain, mais que les concentrations plus fortes d'antimoine sont capables d'entraver le développement du processus de décuivrage. L'étude cinétique du processus a permis d'établir les relations indiquant la solubilité du cuivre, dans le plomb en fonction de la température, dans l'intervalle de 330—380 C.
Pour le décuivrage de finesse, avec augmentation de la concentration du Sn dans le plomb, l'utilisation du rapport Cu: S — 1:2 n'est plus nécessaire, ce dernier pouvant être abaissé à 1:1 et assurer ainsi un meilleur décuivrage. Pour le plomb contaminé par le Sn, le décuivrage de finesse peut être considéré, lorsque la concentration du Cu dépasse la limite de solubilité, comme un processus mécanique couplé dans une certaine mesure avec un processus chimique.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12 p. 747
C.D. 669.443.9

T. Ionescu, I. Gh. Constantinescu: **L'étude de la solubilisation et de la désalcalisation des composants nutritifs des engrais**

Il s'agit d'une étude comparative de la manière dont deviennent solubles et léviguent les éléments nutritifs administrés à l'aide des engrais classiques ou des engrais ionitiques difficilement léviguables. Sur la base des déterminations expérimentales on a mis au point un mode de calcul permettant d'établir, en fonction des paramètres du sol, des conditions climatiques et des caractéristiques des engrais, la dose optimum afin de réduire autant que possible les pertes en éléments nutritifs dues au processus de lévigation.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12 p. 757
C.D. 631.8:541.8

C. Firoiu, O. Ionescu: **Contributions au dépôt des alliages Fe-Cr-Ni par voie galvanique**

L'article apporte certaines contributions au problème de l'obtention par voie galvanique des alliages ternaires Fe — Cr — Ni, à partir d'électrolytes à base de complexon III. On y étudie l'influence de la densité du courant, de la température et du pH sur l'aspect, la composition des alliages et le rendement de courant. En fonction des conditions de travail on obtient des alliages d'un aspect agréable, ayant un rendement de courant de 5—20% et dont la composition varie dans les limites suivantes: 20—75% Fe, 20—55% Cr et 8—20% Ni. L'électrolyte expérimenté offre l'avantage de ne pas réclamer des corrections fréquentes pendant l'exploitation.

Rev. Chim. **21**, 1970, nr. 12, p. 761
C.D. 669.15'26'24

M. N. Tilicenko*

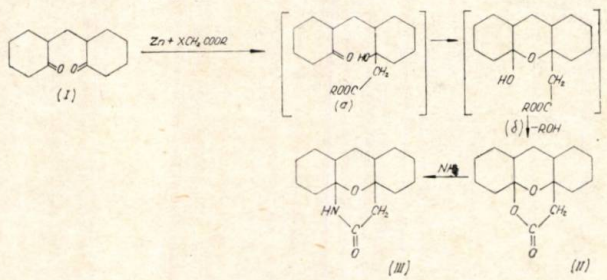
CÎTEVA REACŢII NOI ÎN SERIA 1,5—DICETONELOR**

Cu toate că reacţiile 1,5-dicetonelor prezintă un interes incontestabil, ele constituie un domeniu foarte puţin cunoscut al chimiei organice. Un număr mare de reacţii caracteristice pentru monocetone nu au fost încă aproape de loc studiate.

Reacţiile descrise în continuare pentru seria 1,5-dicetonelor au fost cunoscute datorită cercetărilor efectuate în ultimii ani de laboratorul nostru.

1. Reacţia Reformatski cu 2,2'-metilen-*bis*-ciclohexanona

Autorii [1] au studiat reacţia 2,2'-metilen-*bis*-ciclohexanonei (I) cu esterul etilic al acidului bromacetic şi cu esterul metilic al acidului iod acetic, în amestecuri de benzen cu eter şi benzen cu toluen, precum şi tetrahidrofuran. La reacţie participă o singură moleculă de ester şi, în locul oxiesterilor care erau de aşteptat, a rezultat acelaşi compus, şi anume lactona tetraciclică a acidului 11-oxi-14-perhidroxantilacetic (II).



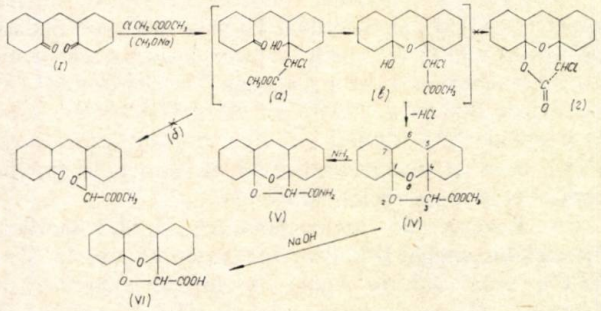
Schema 1.

Evident, după adiţia unei molecule de ester (stadiul *a*, schema 1) se produce o ciclizare rapidă, urmată de o esterificare intramoleculară (stadiul *b*). Lactona are un caracter neutru, însă în prezenţa a 0,2 părţi soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu se produce neutralizarea lentă a unei părţi echivalente de hidroxid alcalin; prin încălzirea (100°C) soluţiei alcoolice a lactonei cu amoniacul rezultă lactama (III).

Conform schemei I reacţionează şi alte 1,5-dicetone.

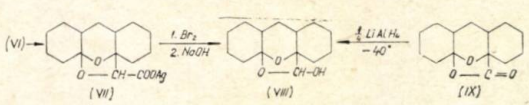
2. Reacţia Darzens cu 2,2' metilen-*bis*-ciclohexanona [2]

Reacţia s-a studiat în cazul dicetonei (I) şi al esterului metilic al acidului cloracetic în tetrahidrofuran anhidru, în prezenţa metilatului de sodiu. La reacţie participă o singură moleculă de ester şi în locul esterului glicidic, care era de aşteptat, rezultă 3-carbometoxi-1,7; 4,5-*bis*(tetrametilen)-2,8-dioxabiciclo-1,2,3-octan (IV).



Schema 2.

Este de presupus că după combinarea cu o moleculă de ester (stadiul *a*, schema 2) se produce rapid ciclizarea *(c)* şi apoi trecerea în esterul (IV) [în locul esterificării intramoleculare *(d)* care ar fi posibilă în acest caz, aşa cum s-a întîmplat în reacţia studiată]. Absenţa reacţiei de epoxidare *(b)*, este confirmată de faptul că atît în însuşi esterul (IV), cît şi în amida (V) obţinută din el şi în acidul (VI) nu se constată prezenţa oxigenului epoxidic nici prin analiză după metoda [3], nici cu ajutorul spectrelor în infraroşu (lipsa absorbţiei în domeniul de 800—900 cm^{-1}). Structura esterului (IV) este confirmată, de asemenea, de transformările IV — VII — VIII, precum şi de sinteza IX — VIII (schema 3). Prin acţiunea bromului asupra sării (VII) conform cu reacţia lui Hunsdiecker urmată de hidroliza în mediu alcalin a halogenurii rezultate, se obţine alcoolul (VIII), identic cu alcoolul obţinut prin reducerea în condiţii blînde a lactonei (IX), (descrisă în literatură [4]).



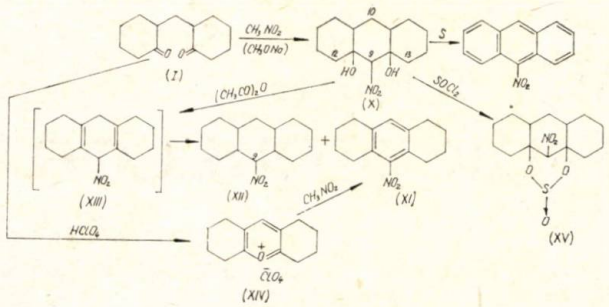
Schema 3.

3. **Reacţia cu nitroalcanii** [5]. Reacţia s-a realizat cu dicetona (I) şi cu nitrometan, în benzen anhidru, în prezenţa metilatului de sodiu. A rezultat, cu randament de 77%, 9-nitro-12,13-dioxiperhidroantracen (X). Prin încălzire cu sulf, acesta se transformă în 9-nitroantracen cunoscut, ceea ce confirmă structura lui. Prin fierbere în anhidridă acetică, nitrodiolul (X) pierde apa, dînd un amestec de 9-nitro octahidroantracen simetric (XI) şi 9-nitroperhidroantracen (XII), a căror formare poate fi explicată prin disproporţio-

* Profesor la Universitatea din Vladivostoc, U.R.S.S.

** Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept. 1970, Bucureşti.

narea compusului intermediar care s-a format, și anume 9-nitro- $\triangle^{11,13}$ -decahidroantracenul (XIII).



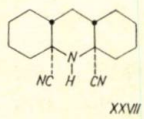
Schema 4.

Autorii au sintetizat 9-nitrooctahidroantracenul simetric (XI) și din dicetona (I), prin intermediul sării de piriliu (XIV) [6], prin tratarea acesteia din urmă cu nitrometan, conform metodei [7]. Nitrodiolul (X) nu pierde apa prin tratare cu clorură de tionil, dînd în cazul de față 9-nitro-12,13-perhidroantracenosulfit (XV), ceea ce este posibil, evident, numai în poziția *cis*-diaxială a grupelor hidroxil.

4. **Reacția de aminocianurare a 2,2′-metilen-*bis*-ciclohexanonei [8].** Prin încălzirea (5 ore la 55—65°C), unor volume egale de soluție alcoolică de dicetonă (I) și soluție apoasă ($KCN + NH_4Cl$), se separă (cu randament de 76%) cristale de 11,14-dicianoperhidroacridină (XVI) (schema 5).

Structura compusului (XV) este confirmată prin analiză și prin transformări chimice, în special prin transformarea substanței în octahidroacridina simetrică (XVII) cunoscută, prin încălzire (~22°C) în prezența ($CaO + CaCO_3$). Au fost studiate reacțiile de hidroliză acidă și bazică (schema *5*). Prin reducerea dicianurii (XVI) în topitura de sodiu și potasiu în butanol (la 150°C) rezultă α-perhidroacridina.

Ușurința cu care se închid ciclurile la transformările XVI→XXI și XVI→XXII constituie un indiciu al poziției *cis*-biaxiale a ambelor grupe CN în dicianura XVI. Reacțiile de dehidrocianurare care au loc relativ ușor cu scindarea a uneia sau a două molecule de HCN pot fi considerate ca un indiciu al poziției *trans* a atomului de hidrogen de la azot și a atomilor de hidrogen de la C_{12} și C_{13} în raport cu grupele CN. Configurația probabilă a dicianuri poate fi reprezentată prin formula XXVII (*trans*-sin-*trans*):

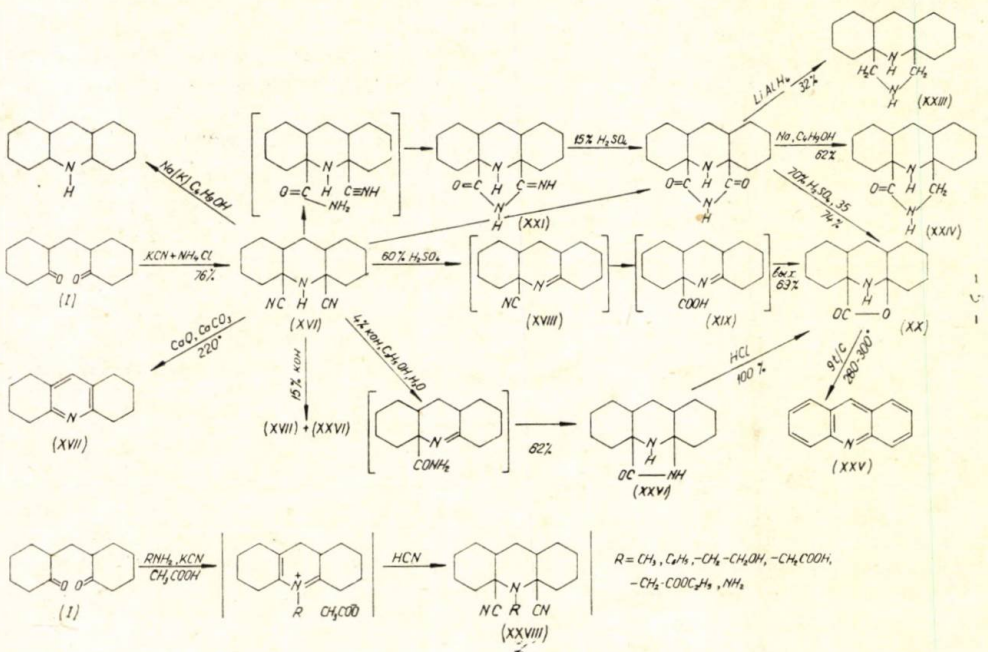


XXVII

În favoarea poziției sin a atomilor de hidrogen legați de C_{12} și C_{13} pledează de asemenea formarea din compusul (XV) a -perhidroacridinei, pentru care a fost demonstrată poziția sin a atomilor menționați.

Au fost studiate de asemenea reacțiile de aminocianurare, în care drept component aminic au fost luați, în loc de amoniac, componenții de substituție ai acestuia — metilamina și alți compuși RNH_2 [9], precum și hidrazina [10]. S-a constatat că în mediu de apă și alcool are loc numai reacția de hidrocianurare.

La amestecarea dicetonei (s-a lucrat cu dicetona I) însă cu KCN și RNH_2 sau hidrazina, în soluție apoasă,



Schema 5.

de acid acetic, reacția are loc cu o extremă ușurință, obținîndu-se cu un randament ridicat compușii corespunzători N-substituiți ai 11,14-dicianoperhidroacridinei (XXVIII).

Este de presupus că reacția are loc cu formarea inițială a compușilor N-substituiți ai decahidroacridinei, care apoi adiționează cu ușurință HCN.

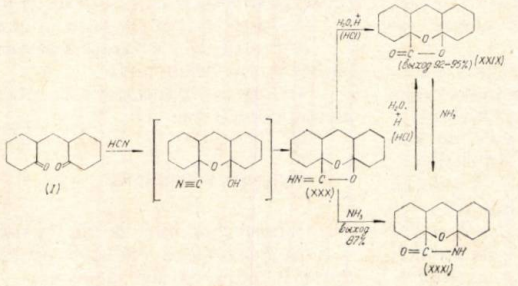
5. **Reacția de hidrocianurare a metilen-2,2′-ciclohexanonei [7,11].** Reacția a fost realizată pe trei căi: *a)* prin adăugarea treptată a acidului sulfuric într-un amestec de KCN cu soluție de dicetonă în metanol [4]; *b)* prin acțiunea unei soluții apoase de

KCN asupra compusului bisulfitic al dicetonei (I) și *c)* prin acțiunea soluției apoase de carbonat de potasiu asupra unui amestec dc cianhidrinacetonă cu dicetona (I) [11].

După tratarea corespunzătoare în primele două cazuri au fost obținute soluții siropoase, vîscoase. Prima soluție (metoda *a*) a dat prin hidroliză acidă o substanță cristalină cu punctul de topire de 98—99°C. A doua (metoda *b*), după o menținere sub apă timp de două luni, a dat o substanță cristalină izomeră cu prima, cu punctul de topire de 81,5—82,5°C. Spectrele în infraroșu ale celor două substanțe sînt identice, prezentînd benzi pronunțate ale carbonilului, lactonic (1800 cm^{-1}) și legături C—O (1200 cm^{-1}). Substanțele nu conțin azot, au caracter neutru; sub acțiunea KOH 0,5 N neutralizează lent la rece și rapid la cald un echivalent gram de hidroxid alcalin. Prin diluarea soluției neutralizate cu apă nu se formează precipitat, iar prin acidulare soluția devine tulbure, precipitînd substanța inițială.

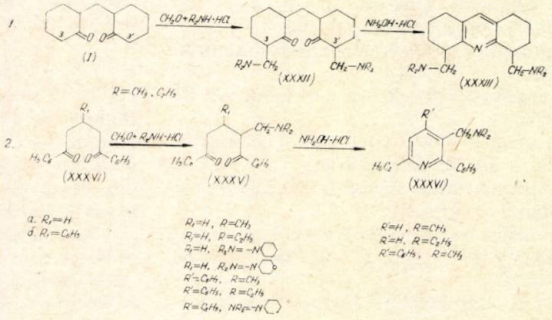
Datele menționate (inclusiv condițiile de sinteză) demonstrează că în urma hidrocianurării (și a tratării ulterioare) se formează lactonele izomere ale acidului 11-oxiperhidroxantencarbonic 14 (XXIX, schema 6).

Prin metoda *c)* după neutralizarea amestecului de reacție și adăugarea de benzen, se separă cu ușurință, cu randament de 85%, o substanță cristalizată cu punct de topire de 153—154°C, care pe baza spectrului în infraroșu, pe baza analizei și a reacțiilor sale corespunde cu iminolactona acidului 11-oxiperhidroxantencarbonic 14 (XXX, schema 6).



Schema 6.

6. **Reacția Mannich.** [12—14]. Reacția a fost studiată pe baza metilen-2,2′-*bis*-ciclohexanonei (I) și a dicetonelor din seria 1,3-dibenzoilpropanului. S-a constatat că dicetona (I) în condiții normale formează cu ușurință compusul bibazic al lui Mannich (XXXI); reacția poate fi oprită în stadiul de formare a compusului monobazic numai dacă se lucrează cu un exces mare de dicetonă. Cele două grupe aminometilice ocupă în dicetonă pozițiile 3,3′ (schema 7), ceea ce este confirmat de trecerea bazei (XXXII), în urma reacției cu $NH_2OH \cdot HCl$, în aminohidroacridina (XXXIII). În 1,-dicetonele de tipul (XXXIV), aminometilarea se produce numai la una din cele două



Schema 7.

grupe $\alpha = NH_2$. În mediu alcoolic, la reacția Mannich participă numai metilendiacetofenona (XXXIV a), iar benzoldiacetofenona (XXXIV b) revine din reacție fără nici o modificare. Cu această din urmă substanță reacția a putut fi realizată în mediu de acid acetic.

Bibliografie

1. Tilicenko, M. N. și Karaulov, E. S. În: Zh. Organ. Khim., 4, nr. 2, 1968.
2. Karaulov, E. S., Ciuguev, I. P. și Tilicenko, M. N. În: Zh. Organ. Khim. 5, 1969, p. 1 512.
3. Martînov, V. F. și Belov, I. B. În: Zh. Obshch. Khim. 32, 1962, p. 2 341.
4. Tilicenko, M. N. și Kaminski, V. A. În: Zh. Obshch. Khim, 3, V. 1964, p. 356.
5. Karaulov, E. S. și Tilicenko, M. N. În: Zh. Organ. Khim., 6, 1970, p. 186.
6. Balaban, A. I. și Bărbulescu, N. S. În: Rev. Roumanie chim., 11, 1966, p. 109.
7. Dimorth, K., Braunninger, G. și Neubauer, G. În: Chem. Ber., 99, 1957, p. 1 634.
8. Kaminski, V. A. și Tilicenko, M. N. În: HGS, 1967, p. 709.
9. Kaminski, V. A., Donceak, L. N. și Tilicenko, M. N. În: HGS, nr. 6, 1969, p. 1 131.
10. Kaminski, V. A., Ceamov, V. K. și Tilicenko, M. A. În: HGS, nr. 6, 1969, p. 181.
11. Kaminski, V. A., Ceamov, V. K. și Tilicenko, M. A. În: Zh. Organ. Khim. 5, 1969, p. 906.
12. Tilicenko, M. N. și Pavel, G. V. În: Zh. Organ. Khim. I, II. 1965, p. 1 992.
13. Pavel, G. V. și Tilicenko, M. N. În: HGS, 1968, p. 484.
14. Pavel, G. V. și Tilicenko, M. N. În: Zh. Organ. Khim. 4, nr. 8, 1968, p. 1 420.

CRONICĂ

Simpozion internaţional de chimie macromoleculară

De la 31 august pînă la 6 septembrie 1970, s-a ţinut la Lida (Olanda) un simpozion internaţional de chimie macromoleculară sub auspiciile Uniunii internaţionale de chimie pură şi aplicată (IUPAC).
Programul a inclus conferinţe de ansamblu despre:

— proprietăţile fizice ale soluţiilor de polimeri;

— proprietăţile fizice ale polielectroliţilor şi ale biopolimerilor;

— proprietăţile fizice ale polimerilor cristalini şi amorfi;

— influenţa structurii moleculare asupra proprietăţilor tehnice ale materialelor polimere.

Pentru exemplificare se menţionează următoarele conferinţe:

— E. W. Fischer: Studii cu raze X ale unghiurilor mici la tranziţiile de baze, în sisteme polimere şi oligomere;

— P. J. Flory: Proprietăţi dependente de configuraţia catenelor polimere;

— D. Hodkin: Insulina şi alte molecule — extinderea cunoştinţelor noastre;

— A. Katchalsky: Chimie fizică şi liofizica polielectroliţilor;

— G. V. Vinogradov: Curgerea şi elasticitatea unor sisteme polimere.

Din calendarul manifestărilor organizate de federaţia europeană de coroziune

La 14—17 septembrie 1970, grupa de specialitate „Inhibitori" din Federaţie, în colaborare cu Institutul de cercetări de coroziune a Universităţii Ferrara, a organizat cel de-al 3-lea simpozion european despre inhibitori de coroziune „3 SEIC". Această manifestare (a 54-a a Federaţiei europene de coroziune) a cuprins în programul ei patru grupe de teme, în cadrul cărora au fost prevăzute conferinţele plenare:

— Fenomene de adsorbţie (dr. R. Parsons);

— Inhibitori de decapare (prof. dr. W. Machu);

— Inhibitori în industria petrolului (D. J. I. Bregman);

— Inhibitori în sisteme de apă de răcire (dr. T. P. Hoar), precum şi circa 60 de comunicări urmate de discuţii.

★

La 17—19 noiembrie 1970, a avut loc la Praga (R. S. Cehoslovacă) Consfătuirea internaţională „Protecţia construcţiilor de oţel împotriva coroziunii atmosferice", organizată împreună cu Institutul G. V. Akimov, pentru protecţia materialelor (cu ocazia jubileului său de 20 ani) şi cu Societatea de ştiinţă şi tehnică din R. S. Cehoslovacă. Lucrările se referă la următoarele teme:

— coroziunea atmosferică a oţelurilor-carbon şi a celor slab aliate;

— experienţe dobîndite la folosirea oţelurilor slab aliate pentru scopuri de construcţii;

— acoperiri de protecţie pentru construcţii de oţel;

— procedee moderne de tratare a suprafeţelor la construirea şi la menţinerea construcţiilor metalice.

★

La 1—3 decembrie 1970 se va ţine la Budapesta (R. P. Ungară) al III-lea Simpozion de galvanotehnică, organizat de Secţia de specialitate pentru coroziune, din Asociaţia ştiinţifică de construcţii de maşini. Temele principale sînt:

— instalaţii galvanotehnice (metodica de proiectare a întreprinderilor galvanice, probleme de construcţie şi probleme economice la funcţionarea instalaţiilor;

— acoperiri electrolitice în tehnică (aplicaţii ale galvanotehnicii în industria electronică: contacte, acoperiri cu metale preţioase în tehnică etc., precum şi galvanoplastia şi cromarea dură în tehnică).

★

Dintre manifestările Federaţiei europene de coroziune programate pe anul 1971 se menţionează:

— *Aprilie 1971*, la Paris (Franţa): Conferinţa internaţională de inginerie chimică — zilele coroziunii (2—3 zile). Este cea de-a 58-a manifestare a Federaţiei, organizată de Societatea de chimie industrială (S.C.I.).

— *Mai 1971* la Liège (Belgia): Fenomene de coroziune şi anticoroziune, anexată la cea de-a 59-a manifestare a Federaţiei „Zilele Internaţionale de studiul apelor", organizat de CEBEDEAU.

— *Iarna 1971—1972*, în Republica Federală a Germaniei, consfătuirea „Coroziunea datorită apei de mare şi apelor salmastre". Este cea de-a 60-a manifestare a Federaţiei, organizată de asociaţiile membre din Germania, din Scandinavia şi din Olanda.

Congres internaţional cu privire la apele reziduale industriale

Federaţia industriilor suedeze şi Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată a organizat între 2 şi 6 noiembrie 1970, la Stockholm (Suedia), un congres internaţional cu privire la posibilităţile de a diminua poluarea apei de către industrie, prin luarea de măsuri în cadrul producţiei şi prin tratamente aplicate apelor reziduale înainte de vărsarea acestora în rîuri, în lacuri etc. Ca atare, programul a fost astfel stabilit, încît să acopere majoritatea ramurilor industriale care produc cantităţi mari de ape reziduale sau care au probleme mai greu de rezolvat.
Programul ştiinţific a cuprins şedinţe plenare cu temele:

— Economia la reducerea poluării apelor în industrie (conferinţă ţinută de dr. W. Gässler, R. F. a Germaniei.

— Tehnica şi metode pentru evaluarea debitelor şi a probelor în curgeri poluate din interiorul instalaţiilor (conferinţă ţinută de prof. W. Husmann, R. F. a Germaniei.

— Cercetări asupra apelor reziduale în instalaţii, (conferinţă ţinută de Mr. L. Bruneau, Suedia); precum şi şedinţe de comunicări cu tema: „Măsuri luate împotriva poluării apelor în industrie". Tema: „Măsuri interne privind procesele de producţie şi tratarea externă a apelor reziduale" este tratată simultan în cinci secţii, prin următoarele subiecte:

1. **Industrii chimice**

— Rafinării de petrol şi instalaţii de cracare a petrolului.

— Fabricarea de produşi petrochimici, inclusiv polimeri.

— Fabricarea de produşi anorganici de bază, inclusiv îngrăşăminte.

— Fabricarea de produşi organici din alte surse decît petrol.

2. **Industrii alimentare**

— Industrii de produse lactate.

— Industrii producătoare de zahăr din sfeclă;

— Abatoare şi industrii pentru prepararea, păstrarea şi conservarea cărnii.

— Industrii de cartofi şi de amidon.

— Industrii de păstrarea şi conservarea fructelor şi a legumelor.

— Industrii producătoare de grăsimi şi uleiuri comestibile.

3. **Industrii metalurgice**

— Industrii de bază de fier şi oţel.

— Industrii care folosesc procese de tăiere, strunjire şi alte similare.

— Industrii care efectuează şlefuirea metalelor.

— Industrii de bază de metale neferoase.

4. **Industrii de celuloză şi hîrtie**

— Pastă după procedeul sulfat şi fabrici de hîrtie.

— Pastă după procedeul sulfit şi fabrici de hîrtie.

— Pastă mecanică şi fabrici de hîrtie.

— Fabrici de plăci de fibră (carton).

5. **Diferite industrii**

— Extragerea cărbunilor.

— Extragerea sării şi a sărurilor de potasiu.

— Extragerea metalelor.

— Industrii textile (producţia de bumbac de lînă şi de fibre sintetice, precum şi de produse fabricate).

— Tăbăcării şi finisarea pieilor.

— Industrii fermentative.

N. Bărbulescu, G. Nicolau, C. Greff şi F. Cocu

COMPUŞI DE INCLUZIUNE AI TIOUREEI UTILIZAŢI ÎN SEPARAREA ŞI STABILIZAREA UNOR COMPUŞI ORGANICI*

Compuşii de incluziune ai tioureei (aducţi) sînt combinaţii moleculare cristaline formate din doi componenţi: tioureea şi un alt compus organic, inclus în reţeaua cristalină a tioureei.

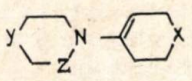
Raportul de combinare dintre cei doi componenţi este constant. Formarea compuşilor de incluziune este determinată, în special, de factori sterici şi anume: forma şi mărimea cavităţilor din reţeaua cristalină a tioureei trebuie să concorde cu dimensiunile moleculelor incluse. Tioureea cristalizează în compuşi de incluziune sub formă de prisme hexagonale avînd cavităţi în formă de canale cu diametrul interior cuprins între 6,5 şi 7,5 Å. O moleculă va putea forma compuşi de incluziune cu tioureea dacă diametrul ei transversal va fi mai mic decît al canalului tioureei, dar, totuşi, suficient de mare pentru a permite legarea moleculei prin forţe van der Waals de moleculele înconjurătoare de tiouree.

Compuşii de incluziune şi-au găsit multe aplicaţii, mai ales în separarea în stare pură a unor compuşi din amestecuri sau în stabilizarea unor substanţe, prin includerea lor în reţeaua cristalină a componentului de închidere.

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute în cercetările efectuate asupra unor aducţi ai tioureei în care s-au urmărit: separarea unor compuşi în stare pură, separări de izomeri conformaţionali, precum şi stabilizarea prin formare de aducţi a unor compuşi organici instabili în condiţii obişnuite.

S-au obţinut aducţi ai tioureei cu: compuşi heterociclici din clasa enaminelor sau a piperidonelor, cu decalina, cu derivaţi de la ciclohexanonă (α-metilciclohexanona, metilen-*bis*-ciclohexanona).

a. *Aducţi ai tioureei cu enamine* biciclice de tipul:

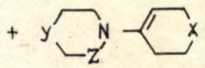


Aceste substanţe se caracterizează printr-o deosebită instabilitate, unele dintre ele descompunîndu-se spontan în prezenţa urmelor de apă. De aceea, pe lîngă precizarea condiţiilor de formare a aducţilor cu tioureea, s-a urmărit să se obţină şi stabilizarea pe această cale a enaminelor respective.

Compuşii de incluziune s-au obţinut în stare pură, prin tratarea enaminelor cu soluţii saturate la 25°C de tiouree în MeOH sau acetonă anhidră [1]. Aducţii au fost caracterizaţi prin forma cristalelor, temperaturile de disociere şi de topire, determinarea raportului între componenţi şi spectre I.R. (tabela 1).

Tabela 1

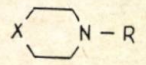
ADUCŢI AI TIOUREII



Component inclus			Temperatura de disociere, °C	Temperatura de topire, °C	Raport tioureę/ component inclus, g
X	Y	Z			
> CH_2	CH_2	CH_2	83—85	180	3/1
> CH_2	O	CH_2	84—88	179—180	3/1
N — Et	CH_2	CH_2	93—95	180	3/1
N — Et	CH_2	CH — Me	Nu se formează aduct		

Determinarea raportului între componenţi s-a făcut prin titrarea enaminelor din aduct cu HCl 0,1 N.

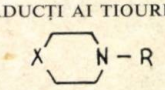
b. *Aducţi ai tioureei cu derivaţi ai piperidinei* s-au obţinut în vederea izolării compuşilor respectivi din amestec. S-au obţinut aducţi cu compuşi de forma:



constatîndu-se că grefarea unui substituent la atomul de azot favorizează formarea aducţilor. Compuşii astfel substituiţi pot fi separaţi de cei nesubstituiţi la azot prin formarea aducţilor cu tioureea. Rezultatele sînt trecute în tabela 2.

Tabela 2

ADUCŢI AI TIOUREEI

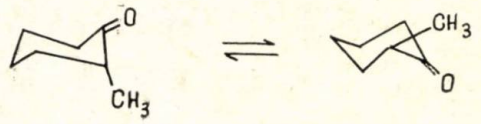


Component inclus		Temperatura de disociere, °C	Temperatura de topire, °C	Raport (g) tioureę/component inclus
X	R			
> CH_2	H		Nu se formează aduct	
> CH_2	CH_2—$COOC_2H_5$	110—114	180	3/1
> C = O	H,CH_3,C_2H_5		Nu se formează aduct	
> C = O	C_4H_9	90—92	180	3/1

* Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept. 1970, Bucureşti.

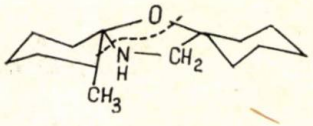
c. *Aducți ai tioureei cu 2-metilciclohexanona*

2. Metilciclohexanona se poate prezenta sub forma a doi izomeri conformaționali — scaun: unul în care gruparea metil se găsește în conformație axială (I) și altul cu gruparea metil, ecuatorială (II), conformerul mai stabil fiind acesta din urmă (II).



I II

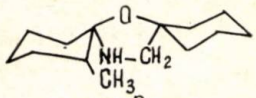
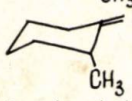
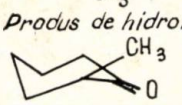
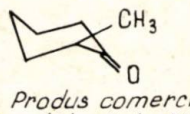
2-Meticiclohexanona stabilă (de sinteză) formează aduct cu tioureea, care se disociază la 62—65°C. Se poate obține conformerul I al 2-metilciclohexanonei în anumite condiții speciale, de exemplu, prin hidroliza acidă a 9-metil-7-oxa-14-aza-dispiro-5,1,2,5, 2-pentadecanului [2].



În urma hidrolizei se formează inițial conformerul I, care se izomerizează repede în conformerul II, stabil. Dacă se formează aduct cu tioureea imediat după hidroliză, se obține un aduct cu conformerul II cu temperatura de disociere între 92—95°C, conformer care nu se mai poate izomeriza în forma stabilă, echilibrul conformațional fiind astfel blocat („înghețat"). Rezultatele sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

TEMPERATURI DE DISOCIERE LA ADUCȚII TIOUREEI COMPONENT INCLUS

	102-105°
 Produs de hidroliză	92-95°
 Produs de hidroliză după 3 ore	62-65°
 Produs comercial (de sinteză)	62-65°

d. *Determinarea purității aducților tioureei* necesită, de obicei, o serie de metode care urmăresc determinarea raportului între componenții compusului de incluziune respectiv, fie prin descompunerea aductului și determinarea gravimetrică a acestora, fie prin dozarea elementelor, în special a azotului și sulfului. Bazîndu-se pe faptul că tioureea în aduct prezintă spectre I.R. caracteristice deosebite de spectrul I.R. al tioureei pure, dar practic identice pentru toți aducții, [4], indiferent de natura componentului inclus, autorii au elaborat o metodă de determinare a purității aducților prin spectroscopie I.R.

Din cercetarea comparativă a spectrelor I.R. ale tioureei pure și în aduct, se observă că, pe lîngă deplasările caracteristice ale anumitor benzi, există unele, ca, de exemplu: banda de vibrație C — S de la 1 413 cm^{-1} care se regăsesc identice atît la tioureea pură, cît și la cea în aduct.

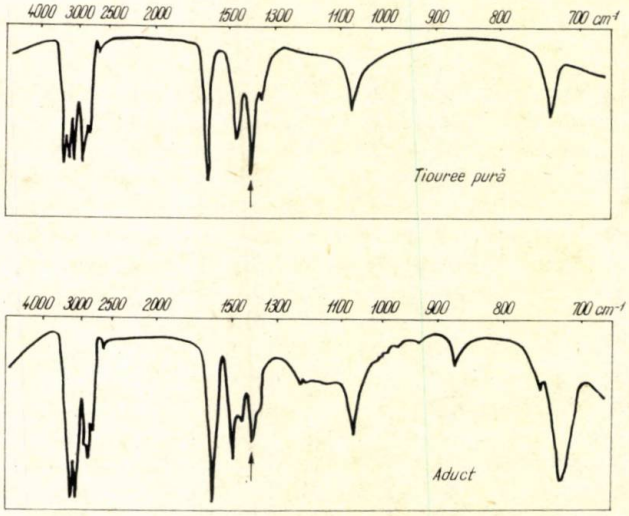


Fig. 1.

În această lucrare pentru determinările efectuate s-a ales ca etalon banda 1 413 cm^{-1}, și s-a urmărit variația absorbției în funcție de cantitatea de tiouree luată. S-au determinat apoi absorbțiile la aceeași lungime de undă pentru o serie de aducți ai tioureei cu diferite substanțe, ca: decalina, metilen-*bis*-ciclohexanona sau iodciclohexanul.

Rezultatele obținute se înscriu pe aceeași curbă, de alură asemănătoare cu cea obținută pentru tioureea pură, dar corespunzînd unei concentrații mai mici în tiouree.

Rezultatele confirmă prezența unei cantități constante de tiouree în aduct, deci a unui raport constant (în greutate) între componenți.

Pentru a se verifica puritatea aducților cu care s-a lucrat, s-a făcut dozarea componenților acestora și prin metodele obișnuite: dozarea azotului și a sulfului sau descompunerea aducților și dozarea gravimetrică a componenților (tabela 4).

Tabela 4

DOZAREA COMPONENȚILOR LA ADUCȚII TIOUREEI

Component inclus	Raport tiouree /component inclus, g	Tiouree, %	N, %		S, %	
			calculat	găsit	calculat	găsit
Metilen-*bis*-ciclohexanonă	2,8/1	73,64	23,92	24,2	28,74	29,2
Decalină	3/1	75	25,6	25,85	29,27	30,08
Iodciclohexan	2,9/1	74,24	25,24	25,66	28,97	28,20

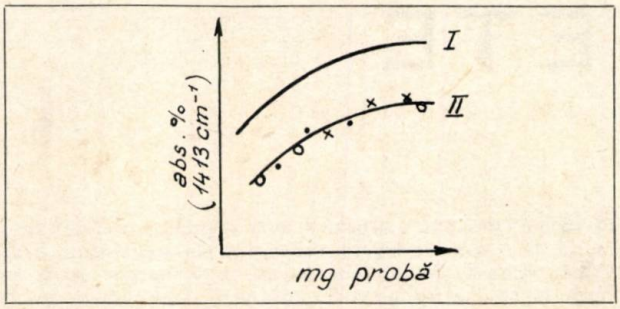


Fig. 2.

e. *Analiza aducților cu raze X*

Verificarea purității și a structurii cristaline a aducților s-a făcut și cu ajutorul spectrelor de raze X, mai ales în cazul unor compuși de incluziune obținuți din alți solvenți decît cei cu care se lucrează în mod obișnuit, ca, de exemplu, aducții tioureei obținuți din soluție apoasă de tiouree.

Se știe că aducții tioureei posedă o rețea cristalină de simetrie exagonală, cu dimensiunile celulei elementare: c = 12,5 Å (înălțimea) și 2 *a* = 9,2 Å (diametrul).

Din debyegrama efectuată asupra aductului tioureei cu metilen-*bis*-ciclohexanona cristalizată din apă, s-au obținut valori ale dimensiunilor celulei elementare în deplină concordanță cu cele existente în literatura de specialitate: [5].

	Literatură	*Experimental*
a.	4,6 Å	4,6 Å
c.	12,5 Å	12,41 Å

Aceste rezultate confirmă atît puritatea cristalelor de aduct obținute, cît și faptul că natura solventului nu influențează asupra structurii cristaline a aducților.

Bibliografie

1. Bărbulescu, N., Nicolau, G., Greff, Cr. și Dinu, N. În: Rev. Chim. nr. 7, 1969, p. 422.
2. Cocu, F., Nicolau, G., Bărbulescu, N., Greff, Cr. și Bălăiță, C. În Analele Univ. **XVIII**, nr. 1, 1969, p. 45.
3. Nicolau, G., Bărbulescu, N., Greff, Cr. și Bălăiță, C. În: Rev. Chim. nr. 10, 1969, p. 552.
4. Mecke, R. și Kutzelnigg, G. În: Z. Anal. Chem. **170**, 1959, p. 114.
5. Asselineau, C. și Asselineau, J. În: Anal. Chim. **9**, 1964, p. 461.

BREVETE

Brevet nr. 51839

Înregistrat: 16.IX.1968 Cl.: 12 i, 21/14
Publicat: 06.XI.1969 C.I.B.: C 01 b
Titular: Fabrica de Produse Chimice „Reactivul"-Bucureşti C.Z.U.: 546.172
Autor: dr. Stelian Paucescu

Titlul: **Procedeu de obţinere a clorhidratului de hidroxilamină de calitate reactiv**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a clorhidratului de hidroxilamină de calitate reactiv, plecînd de la soluţii tehnice de sulfat de hidroxilamină, care conţin cantităţi mari de impurităţi, ca, de exemplu, $(NH_4)_2SO_4$ şi acid sulfuric liber, prin transformarea sulfatului de hidroxilamină în acetoximă şi prin hidrolizarea acesteia cu acid clorhidric.
În scopul favorizării separării acetoximei, la suprafaţa mediului de reacţie se realizează micşorarea solubilităţii acesteia prin mărirea concentraţiei în sulfat de amoniu a mediului de reacţie, la o valoare corespunzătoare densităţii 1,240—1,242.
Acetoxima separată în stare topită la suprafaţa amestecului de reacţie se decantează şi după cristalizare se supune hidrolizei cu HCl, prin procedee cunoscute.
Acidul clorhidric se utilizează atît pentru a provoca cristalizarea clorhidratului de hidroxilamină, cît şi pentru spălarea cristalelor acestuia.
Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:
— înlătură necesitatea extracţiei cu solvenţi a produsului din mediul de reacţie şi cu aceasta, pericolul de incendiu;
— produsul se separă direct din mediul de reacţie în stare topită, prin simplă decantare, iar după cristalizare poate fi trecut direct la hidroliză, fără o purificare suplimentară;
— se evită utilizarea alcoolului la cristalizare şi la spălarea cristalelor;
— pentru hidroliză, se utilizează o instalaţie din sticlă, în locul instalaţiei din titan.

Brevet nr. 52001

Înregistrat: 10.V.1967 Cl.: 42 k, 40
Publicat: 18.XI.1969 C.I.B.: G 01 I
Titular: Institutul „Petrochim"-Ploieşti C.Z.U.: 620.179.4
Autori: ing. Ion Oprescu,
chim. Radu Emil Russu,
ing. Ana Russu,
ing. Eliza Oprescu,
ing. Victor Părăuşanu

Titlul: **Procedeu şi dispozitiv pentru determinarea rezistenţei granulelor**

Invenţia se referă la un procedeu şi dispozitiv pentru determinarea rezistenţei la şocuri mecanice şi abrazive a granulelor de catalizatori, corpuri fasonate din ceramică şi alte materiale asemănătoare.

Procedeul constă în antrenarea unor granule introduse într-o casetă, la o mişcare liniară alternativă, de amplitudine şi de viteză reglabilă. Se produce deplasarea granulelor de la un capăt la altul al recipientului (capsulei), realizîndu-se şocuri care imită loviturile de berbec şi, în acelaşi timp, produc o abraziune între granule, datorită mişcărilor neuniforme ale unora faţă de altele. Se reproduc astfel condiţiile reale de lucru.
După un anumit timp, se opreşte funcţionarea dispozitivului şi se analizează greutăţile probelor respective.
Dispozitivul pentru determinarea rezistenţei granulelor este alcătuit dintr-un electromotor prevăzut cu un excentric montat pe axul său. Acesta antrenează într-o mişcare rectilinie oscilatorie de amplitudine şi de viteză reglabilă nişte casete în care se găseşte materialul de probă.
Procedeul şi dispozitivul prezintă următoarele avantaje:
— scurtează timpul necesar unei determinări;
— oferă posibilitatea adaptării oricăror forme de casete;
— construcţia este simplă şi robustă.

Brevet nr. 51986

Înregistrat: 06.VIII.1968 Cl.: 49 d^2, 1/14
Publicat: 04.XII.1969 C.I.B.: C 23 g
Titular: Uzina chimică-Valea Călugărească, Judeţul Prahova C.Z.U.: 621.79.026
Autori: ing Mihai Dumitrescu,
Florin Ionaşcu,
ing. Vasile Degeratu,
ing. Ion Strugaru,
ing. Ileana Nicolescu

Titlul: **Degresant industrial alcalin**

Invenţia se referă la un degresant alcalin, folosit pentru degresarea suprafeţelor metalice prin imersie sau prin pulverizare.
Sînt cunoscuţi degresanţi alcalini constînd dintr-un amestec de hidroxizi, carbonaţi, fosfaţi şi metasilicaţi sau fosfaţi alcalini condensaţi, la care, în scopul măririi capacităţii de umectare, se adaugă substanţe tensioactive din clasa alchilarilsulfonaţilor. Adăugarea alchilarilsulfonaţilor în cantitate de 2%, corespunzătoare capacităţii maxime de umectare, prezintă însă dezavantajul unei spumări excesive, motiv pentru care cantitatea trebuie redusă la 0,2—0,6%. Capacitatea de umectare se suplineşte prin adăugarea unor agenţi tensioactivi neionici, ca, de exemplu, octil- sau nonilfenoli condensaţi cu un polimer de oxid de etilenă. Aceşti agenţi tensioactivi neionici au însă o temperatură critică, aşa-numitul „punct de ceaţă", temperatură la care se separă din soluţia apoasă, devenind ineficienţi în amestecurile de detergenţi.
Invenţia prezentată înlătură dezavantajele menţionate, prin aceea că, pe lîngă amestecul de hidroxizi, carbonaţi, fosfaţi şi polifosfaţi alcalini, foloseşte şi un cuplu sinergetic de substanţe tensioactive, format din 0,2—0,6% alchilarilsulfonat de sodiu şi eter polietoxilic, obţinut prin condensarea oxidului de etilenă.
Degresantul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:
— are capacitate de degresare optimă şi nu spumează;
— prin schimbarea raporturilor cantitative dintre componenţi, se pot obţine degresanţi industriali atît din clasa celor puternic alcalini, cît şi degresanţi cu alcalinitate redusă.

◇ ◇ ◇

S. Mager

REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ.

APLICAȚII ÎN CHIMIA ORGANICĂ. II*

6. Numărul semnalelor. Protoni echivalenți

Revenind la spectrul de rezonanță magnetică nucleară ce indică intensitatea cîmpului H_0, la care a avut loc absorbția radiației de frecvență constantă, din ecuația (10):

$$\nu_r = \frac{g \cdot \mu_n \cdot H_o}{h}$$

se poate calcula valoarea factorului magnetogiric g, pentru un nucleu dat.

Marea utilitate a spectroscopiei R.M.N. în chimia organică se datorește, însă, nu posibilității de determinare a lui g, ci unor alte informații, extrem de prețioase, ce se pot obține în legătură cu structura substanțelor organice pe baza diferențierii magnetice a protonilor, ca urmare a poziției lor diferite în moleculă. Într-adevăr, la o radiofrecvență dată nu toți protonii absorb la aceeași intensitate a cîmpului *aplicat* H_0 (dacă ar fi așa, toți protonii ar da un singur semnal), deoarece fiecare proton (sau grup de protoni echivalenți) va simți tăria unui cîmp *efectiv*, diferit de cel aplicat, datorită ambianței sale specifice în cadrul moleculei creată, printre altele, de densitatea electronică a acelui proton sau de prezența altor protoni învecinați. Interacțiunea electronilor care înconjoară protonul, precum și interacțiunea cu nucleele înconjurătoare se manifestă ca și cum în punctul în care se află nucleul, în afară de cîmpul magnetic extern (aplicat), mai acționează un cîmp local (suma lor algebrică formînd cîmpul efectiv), care provoacă o deplasare a frecvenței de rezonanță față de valoarea acesteia, corespunzătoare protonului izolat.

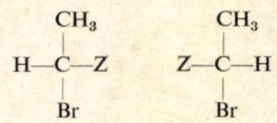
Fiecare proton (grup de protoni echivalenți) care are o ambianță cît de puțin diferită față de alt proton (grup de protoni echivalenți) va necesita o tărie a cîmpului *aplicat* cît de puțin diferită, care să producă *aceeași tărie a cîmpului efectiv*, adică aceea la care are loc absorbția.

În concluzie, la o radiofrecvență dată, *toți protonii absorb la aceeași tărie efectivă a cîmpului*, dar *la tării diferite ale cîmpului aplicat*. Aceasta din urmă este cea care se reprezintă în funcție de absorbție, rezultînd astfel un spectru cu mai multe maxime de absorbție (picuri), ale căror poziții reflectă diferențieri în ambianța specifică a protonilor, și poate oferi informații detaliate asupra structurii moleculare.

După formula unei substanțe se poate stabili care protoni se află în ambianțe diferite, dar nu se poate preciza (mai ales în cazul protonilor stereochimic diferiți) cît este de diferită această ambianță; este posibil ca protonii să nu fie echivalenți, dar diferența să nu poată fi decelată în spectru cu aparatul respectiv, și atunci se vor observa semnale mai puține decît cele așteptate.

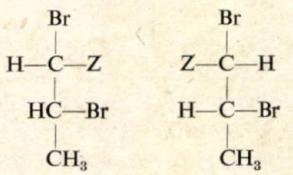
Pentru stabilirea echivalenței protonilor, se procedează la înlocuirea fiecărui proton cu un alt atom Z. Dacă înlocuirea oricăruia din cei doi atomi în cauză duce la produși identici sau la enantiomeri, protonii sînt magnetic echivalenți.

În cazul brom-etanului, de exemplu, înlocuirea celor doi protoni ai grupării $-CH_2-$ duce la reprezentările:

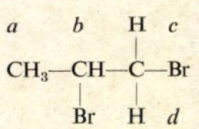


Cele două substanțe reprezintă imaginile lor în oglindă. Cei doi protoni sînt *„protoni enantiomerici"*, magnetic echivalenți, astfel încît vor da naștere unui singur semnal R.M.N. Spectrele R.M.N. nu pot face așadar distincție între antipozii optici.

În cazul 1,2-dibrompropanului, înlocuirea celor doi protoni în discuție duce la apariția a doi diastereoizomeri (nu enantiomeri, ca în cazul precedent):



1,2-Dibrompropanul posedă, deci, doi *„protoni diastereomerici"* magnetic neechivalenți, care dau naștere la două semnale. Substanța va prezenta, deci, în total patru semnale R.M.N. în spectru, datorită celor patru categorii de protoni (a, b, c, d) cu ambianțe diferite:



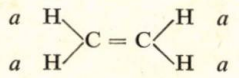
* Nota I a apărut în Revista de Chimie, 21, nr. 10, 1970, p. 603.

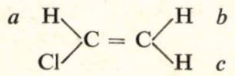
În continuare sînt prezentate alte cîteva exemple care indică numărul diverselor loturi de protoni echivalenți din molecule:

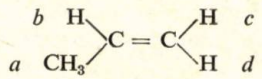
1) $CH_3—CH_3$ (*a a*) — 1 semnal

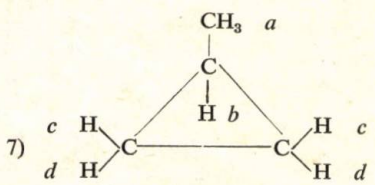
2) $CH_3—CH_2—CH_2Cl$ (*a b c*) — 3 semnale

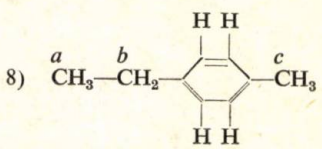
3) $CH_3—CH(Cl)—CH_3$ (*a b a*) — 2 semnale

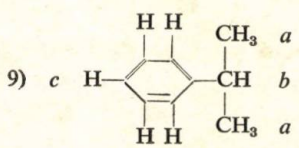
4)  — 1 semnal

5)  — 3 semnale

6)  — 4 semnale

7)  — 4 semnale

8)  — 4 semnale

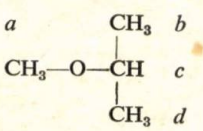
9)  — 3 semnale

În cazul substanțelor 2) și 3) sau 8) și 9), spectrele R.M.N. pot decide cu ușurință, după numărul semnalelor, de care dintre izomeri este vorba.

Un caz și mai concludent din acest punct de vedere îl oferă următoarele substanțe, toate cu aceeași formulă brută ($C_4H_{10}O$):

$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ (*a b b a*) — 2 semnale

$CH_3—O—CH_2—CH_2—CH_3$ (*a b c d*) — 4 semnale

 (*a b c d*) — 3 semnale

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$ (*a b c d e*) — 5 semnale

7. Poziția semnalelor. Deplasarea chimică

Semnalele diferite pe care le provoacă protonii cu ambianțe specifice diferite sînt caracterizate prin *poziția* lor în spectru, prin valoarea cîmpului magnetic la care are loc absorbția. Din poziția semnalului se poate deduce caracterul alifatic, aromatic, vinilic, acetilenic etc. al protonului, care generează semnalul. Poziția diferită în spectru se datorește ambianței diferite a protonilor, adică faptului că, în realitate, aceștia sînt asociați în atomi cu electroni și se află în același timp în vecinătatea altor atomi care pot influența proprietățile magnetice ale protonilor.

În tehnica spectroscopiei R.M.N. moleculele organice sînt plasate într-un cîmp magnetic care provoacă așa-numita *circulație diamagnetică* a electronilor chiar în jurul protonului. În această circulație a lor, electronii generează *cîmpuri magnetice induse*, care sînt astfel orientate, încît se opun cîmpului magnetic aplicat (fig. 9). Datorită acestui fenomen, protonul respectiv este supus acțiunii unui cîmp magnetic diminuat, este cu alte cuvinte *ecranat* față de cîmpul magnetic aplicat. Valoarea cîmpului *efectiv* (H_e) pe care îl va simți protonul respectiv va fi, deci:

$$H_e = H_a—H_i, \tag{14}$$

în care H_a este cîmpul *aplicat* (notat pînă acum cu H_0), iar H_i cîmpul magnetic *indus*.

Cum însă cîmpul indus este proporțional cu cîmpul aplicat, se poate scrie:

$$H_i = \sigma H_a, \tag{15}$$

în care σ reprezintă *constanta de ecranare* care are o valoare constantă pentru un nucleu dat considerat izolat, dar variază cu densitatea electronică din jurul protonului în molecule reale.

Pe baza ecuației (14), rezultă:

$$H_e = H_a—\sigma H_a = H_a(1—\sigma), \tag{16}$$

din care se observă că un proton este cu atît mai ecranat, cu cît constanta de ecranare are o valoare mai mare.

Utilizînd ecuația (10):

$$h\nu = g \cdot \mu_n \cdot H_0$$

și ținînd seamă de faptul că protonii nu sînt în realitate izolați, ci în ambianțe specifice, și că vor resimți deci acțiunea cîmpului H_e și nu a cîmpului H_a (H_o), rezultă pentru frecvența de rezonanță:

$$\nu_r = \frac{g \cdot \mu_n}{h} H_e = \frac{g \cdot \mu_n}{h} H_a(1—\sigma). \tag{17}$$

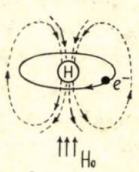


Fig. 9. Ecranarea produsă de circulația electronică diamagnetică locală.

Protonii vor absorbi, deci, la intensităţi ale cîmpului* cu atît mai ridicate, cu cît sînt mai puternic ecranaţi sau, cu alte cuvinte, inversia de spin are loc la intensităţi diferite ale cîmpului aplicat** (provocat de experimentator), în funcţie de valoarea constantei de ecranare, diferită pentru protoni magnetic neechivalenţi. Valoarea constantei de ecranare poate fi pozitivă şi în acest caz nucleul simte în realitate un cîmp mai slab (ecranare pozitivă, care duce la absorbţie la cîmpuri înalte) sau poate fi negativă şi în acest caz nucleul simte un cîmp mai puternic; fenomenul poartă numele de *dezecranare* (ecranare negativă) şi are ca rezultat absorbţia la cîmpuri mai joase.

Constanta de ecranare poate fi considerată ca şi compusă din mai mulţi termeni (σ_1, σ_2, σ_3):

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3,$$

caracterizînd fiecare fenomene electromagnetice la nivelul structurii atomice şi moleculare.

Termenul datorat ecranării provocate de *circulaţia diamagnetică locală* ($\sigma_1 = \sigma_{d.l.}$), discutată anterior, acţionează doar în jurul nucleului în cauză şi depinde de densitatea electronică respectivă. Cu cît aceasta este mai mare, ecranarea va fi mai puternică, astfel că în seria:

$CH_3 - O -$, $CH_3 - N<$, $CH_3 - C<$,

cea mai slabă ecranare se va manifesta la protonii grupării $-CH_3$ din $CH_3 - O -$, datorită caracterului puternic atrăgător de electroni al oxigenului, care reduce densitatea de electroni la atomul de carbon vecin. Din aceleaşi motive ecranarea scade în seria:

$$CH_3 - J,\ CH_3 - Br,\ CH_3 - Cl,\ CH_3 - F,$$

astfel încît CH_3F absoarbe la cîmpurile cele mai joase.

Factorul de ecranare paramagnetică ($\sigma_2 = \sigma_p$), datorat *circulaţiei paramagnetice* a electronilor în jurul nucleului, cauzează o dezecranare la nucleul respectiv, deoarece cîmpul secundar creat este paralel cu cîmpul indus.

Datorită faptului că electronii 1 *s* ai hidrogenului nu generează curenţi circulari paramagnetici, acest factor nu joacă prin el însuşi un rol important în rezonanţa magnetică protonică. Efectul său se face însă simţit în anumite cazuri în mod indirect, datorită faptului că circulaţia paramagnetică în jurul unui nucleu (de exemplu C, O, N) poate provoca ecranarea unui proton vecin cu nucleul respectiv. Un rol important în acest fenomen îl joacă şi *anizotropia magnetică* a moleculei, care face ca efectul să se manifeste în funcţie de orientarea moleculei faţă de direcţia cîmpului aplicat. În cazul acetilenei, de exemplu, curenţii paramagnetici sînt induşi la atomii de carbon numai dacă orientarea moleculei este perpendiculară pe direcţia cîmpului magnetic (fig. 10). Cîmpurile magnetice asociate circulaţiei paramagnetice sînt echivalente cu cele ale unor mici magneţi liniari, plasaţi la cei doi atomi de carbon (fig. 10). În timp ce aceste cîmpuri sînt paramagnetice la atomii de carbon, ele sînt, aşa după cum se vede din figură, diamagnetice la atomii de hidrogen, cauzînd ecranarea acestora.

Factorul de *ecranare diamagnetică interatomică* ($\sigma_3 = \sigma_{d.i.}$) se datoreşte circulaţiei diamagnetice a electronilor π, care se mişcă sub influenţa cîmpului aplicat, pe orbitale moleculare extinse. Această circulaţie diamagnetică interatomică, depinzînd de orientarea moleculei faţă de cîmp (anizotropie magnetică), induce un cîmp magnetic, care, în funcţie de localizarea protonului luat în discuţie, poate provoca ecranarea sau dezecranarea acestuia.

La acetilenă, efectul se manifestă numai în cazul în care cîmpul magnetic aplicat este paralel cu axa moleculei (fig. 11. *a*) şi are ca rezultat o ecranare a protonilor aflaţi pe aceeaşi axă cu atomii de carbon.

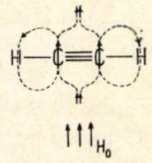


Fig. 10. Ecranarea protonilor acetilenici.

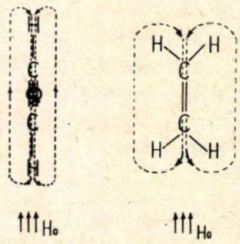


Fig. 11. Ecranarea protonilor acetilenei şi etenei.

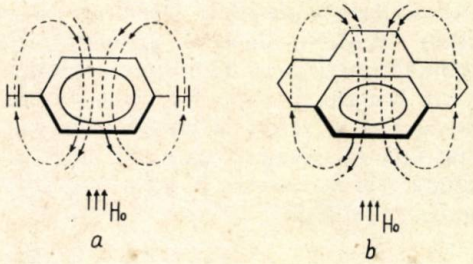


Fig. 12. Circulaţia diamagnetică interatomică a electronilor π în molecula benzenului (*a*) şi 1,4-decametilenbenzenului (*b*).

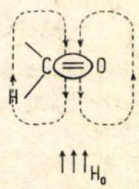


Fig. 13. Desecranarea protonului aldehidic.

* În experienţele R.M.N., frecvenţa este menţinută constantă şi cîmpul magnetic este modulat.

** Cîmpul aplicat de experimentator devine, de fapt, pentru protonul în cauză cîmpul efectiv la care are loc absorbţia.

Atît acest efect, cît și cel descris anterior (fig. 10), au ca urmare absorbții la cîmpuri mai înalte decît cele corespunzătoare etenei, la care protonii nu sînt situați în zona de ecranare maximă (fig. 11. *b*).

Circulația diamagnetică interatomică explică și puternica dezecranare (absorbție la cîmpuri joase) a protonilor din molecula benzenului, care, după cum se vede din figura 12 *a*, sînt situați în zona în care liniile de forță ale cîmpului magnetic indus de circulația diamagnetică interatomică a electronilor π sînt paralele cu cîmpul aplicat. Efectul se manifestă numai dacă direcția cîmpului este perpendiculară pe planul moleculei.

Cercetări în domeniul R.M.N. confirmă această concepție și în cazul 1,4-decametilenbenzenului (fig. 12. *b*), la care protonii situați deasupra inelului absorb la cîmpuri înalte (ecranare).

Puternica dezecranare observată pentru protonul aldehidic nu se poate explica numai prin ecranarea diamagnetică slabă, datorată efectului atrăgător de electroni a oxigenului, ci necesită și luarea în considerare a circulației electronice între atomii de C și O, care induce un cîmp magnetic ale cărui linii de forță sînt la nivelul protonului aldehidic, paralele cu cîmpul magnetic aplicat (fig. 13).

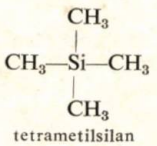
Atît în cazul protonului aldehidic, cît și în cazurile anterioare ale protonilor aromatici și acetilenici, apariția efectelor de ecranare sau de dezecranare este funcție de orientarea instantanee a moleculei în cîmpul aplicat, iar efectul total observat reprezintă media tuturor orientărilor.

Toate mecanismele de ecranare (sau dezecranare) care acționează în cadrul moleculelor organice reprezintă rezultatul curenților electronici induși, proporționali cu intensitatea cîmpului aplicat H_a.

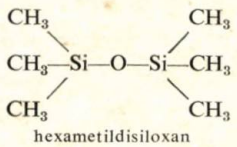
Reamintind relația (17):

$$\nu_r = \frac{g \cdot \mu_n}{h} H_a (1 - \sigma)$$

și concluzia, extrem de importantă, că protonii diferit ecranați absorb la diverse intensități ale cîmpului aplicat, se poate spune cu alte cuvinte că *ecranarea deplasează absorbția.* Deplasările în pozițiile absorbțiilor R.M.N., datorită ecranării diferite a unor protoni (sau grupuri de protoni echivalenți între ei), poartă numele de *deplasări chimice.* Acestea se notează cu δ și se referă la poziția unui maxim de absorbție față de poziția maximului unei substanțe de referință. Cel mai adesea în acest scop este folosit tetrametilsilanul (TMS):



tetrametilsilan



hexametildisiloxan

care prezintă o serie de avantaje:

— dă un semnal de rezonanță net și intens, datorită celor 12 protoni echivalenți;

— semnalul se află la cel mai înalt cîmp, datorită electronegativității mai mici a Si decît a C (densitatea de electroni este mai mare la protonii legați de carbonul vecin cu Si și în consecință și ecranarea va fi mai puternică), astfel că toate celelalte semnale (la substanțe cu legături $\rangle C—C\langle$) se vor afla spre cîmpuri mai joase;

— are un punct de fierbere scăzut (27°C), ceea ce permite îndepărtarea lui ușoară din proba de analizat.

Mult mai rar este utilizat ca etalon hexametildisiloxanul (HMDS).

Deplasările chimice care se extind pe un interval de aproximativ 235 miligausi sau de 1 000 cps, se pot măsura în gausi (de fapt în miligausi, deoarece diferențele sînt foarte mici) sau în cps, interconvertirea celor două feluri de unități fiind extrem de simplă, pe baza relației care arată că 60 Mc/s = 14 092 gausi sau 1 miligaus = 4,26 cps.

Aparatele folosite în spectroscopia R.M.N. pot distinge linii separate la intervalul de 0,1 miligausi sau de 0,4 cps, ceea ce la un cîmp de 15 000 gausi sau la o frecvență de 60 Mc/s reprezintă o putere de rezoluție de $1{,}5 \cdot 10^8$, putere pe care nu o poate atinge nici o altă tehnică spectroscopică.

Deoarece deplasarea chimică este în funcție de ecranare, care la rîndul ei este în funcție de intensitatea cîmpului aplicat (în experiențele R.M.N. acesta variază de la 6 000 la 25 000 gausi), în locul exprimării deplasării chimice în miligausi sau în cps (care diferă de la aparat la aparat), se utilizează exprimarea în fracțiuni (p.p.m.) a cîmpului sau a frecvenței utilizate.

Prin divizarea valorii deplasării chimice (exprimată în cps sau în miligausi) cu valoarea frecvenței sau a cîmpului cu care lucrează aparatul, se obțin valori caracteristice nedimensionale pentru deplasările chimice, care nu mai depind de caracteristicile aparaturii utilizate:

$$\delta = \frac{\text{depl. (cps)}}{\text{(cps)}} \cdot 10^6 * \text{ p.p.m. sau}$$

$$\delta = \frac{\text{depl. (miligausi)}}{H_0 \text{ (miligausi)}} \cdot 10^6 * \text{ p.p.m.} \qquad (18)$$

Conform celor redate, o deplasare chimică de 88,8 cps, de exemplu (față de TMS), măsurată cu un spectrometru care lucrează la o frecvență de 60 Mc/s, corespunde unei deplasări de 0,00000148 ($88{,}8 : 60 \cdot 10^6$) unități din valoarea frecvenței aplicate sau, înmulțind cu 10^6, unei deplasări de 1,48 p.p.m.

Variind valoarea cîmpului H_0 sau a frecvenței aparatului, δ măsurat în cps sau în miligausi va varia corespunzător, pe cînd deplasarea chimică, măsurată în p.p.m., va fi mereu aceeași.

În reprezentarea spectrelor R.M.N., poziția semnalului TMS este fixată arbitrar la 0 p.p.m., astfel că în această scară valorile lui δ cresc în direcția cîmpurilor joase. Pentru a se evita aceasta, s-a recurs la așa-numita scară τ, de exprimare a deplasărilor chimice, în care semnalul TMS a fost fixat la 10 p.p.m. În această scară, valorile τ scad înspre cîmpurile joase (fig. 14).

În scara τ, există și grupări care rezonează la valori atît de joase, încît τ are valori negative, însă marea majoritate a semnalelor sînt cuprinse între 0 și 10.

---

* Multiplicarea cu 10^6 se face pentru a obține valori ușor de exprimat.

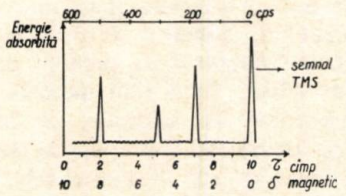


Fig. 14. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară.

Scara δ este legată de scara τ prin relaţia:

$$\tau = 10 - \delta, \qquad (19)$$

iar transformarea scării exprimată în cps în cea exprimată în p.p.m. se face cu ajutorul relaţiei:

$$\delta = \frac{n}{\nu} \cdot 10^6 \text{ p.p.m.} \qquad (18)$$

în care:

n este numărul unităţilor, cps;

ν — frecvenţa emiţătorului de radiofrecvenţe utilizat, cps.

Valoarea deplasării chimice reprezintă pentru spectroscopia R.M.N. un parametru de bază, care poate furniza informaţii preţioase cu privire la natura protonului ce generează semnalul. Aceasta datorită faptului că un proton cu o ambianţă specifică prezintă aceeaşi deplasare chimică, oricare ar fi molecula din care se întîmplă să facă parte. S-au stabilit pe această bază deplasările chimice caracteristice diverselor tipuri de protoni; dintre acestea cele mai importante sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

DEPLASĂRILE CHIMICE ALE UNOR TIPURI DE PROTONI

Tip de proton	Deplasare chimică
în ciclopropan	9,8
R — CH_3 (primar)	9,1
R_2CH_2 (secundar)	8,7
R_3CH (terţiar)	8,5
C = CH (vinilic)	4,1—5,4
C ≡ CH (acetilenic)	7—8
Ar— H (aromatic)	1,5—4
Ar— CH (benzilic)	7—7,8
F — CH	5,5—6
Cl— CH	6—7
Br— CH	6—7,5
J — CH	6—8
R — O — CH	6—6,7
R — COO — CH	5,9—6,3
R — O — CO — CH	7,8—8
R — OH	4,5—9*
Ar— OH	—2—6
R — CHO	0—1
R — COOH	—2—(—0,5)

* Funcţie de legăturile de hidrogen.

Datele din tabelă confirmă absorbţia la cîmpuri joase a protonilor aromatici şi aldehidici (dezecranare), precum şi absorbţia la cîmpuri mai înalte a protonilor acetilenici. Se confirmă, de asemenea, prin poziţia deplasărilor chimice, efectul inductiv atrăgător de electroni al halogenilor şi al oxigenului.

Tabela 2

CONSTANTE DE ECRANARE ALE SUBSTITUENŢILOR X ŞI Y ÎN CONSTELAŢIA $X - CH_2 - Y$

Substituentul X, Y în $X - CH_2 - Y$	Constanta de ecranare
$-CH_3$	0,47
$-CH=C$	1,32
$-C\equiv C$	1,44
$-C_6H_5$	1,85
—Br	2,33
—Cl	2,53
—OH	2,56
—OR	2,36
$-OC_6H_5$	3,23
—OCOR	3,13
$-RC=O$	1,70
$-C(=O)OR$	1,55
—SR	1,64
$-NR_2$	1,57
$-C(=O)NR_2$	1,59
$-C\equiv N$	1,70

Deplasările chimice ale protonilor aparţinînd configuraţiilor de tipul $X — CH_2 — Y$ pot fi calculate în funcţie de constantele de ecranare ale substituenţilor X şi Y date în tabela 2. Pentru a obţine valoarea τ a deplasării chimice, suma rezultată prin adiţionarea valorilor constantelor de ecranare ale celor doi substituenţi se scade din 9,77, care reprezintă valoarea lui τ pentru metan. Astfel, de exemplu, pentru constelaţia $C_6H_5 — CH_2 — OH$ se calculează:

σ pentru C_6H_5	= 1,85	9,77
σ pentru OH	= 2,56	4,41
σ Total	= 4,41	τ = 5,36

Valorile calculate sînt în concordanţă cu cele experimentale.

În ceea ce priveşte protonii aromatici, dacă poziţiile *o*, *m* şi *p* sînt echivalente pentru alchilbenzeni, în schimb în cazul altor substituenţi apar valori

Tabela 3

DEPLASĂRILE CHIMICE ALE PROTONILOR DIN NUCLEUL BENZENIC

Protoni aromatici în:	Deplasarea chimică
ø — H, ø—Cl, ø—Br	$o = m = p = 2,7$
ø — CH_3	$o = m = p = 2,8$
ø — OH	$o = m = p = 3,1$
ø — NH_2	$m = 2,8$; $p = 3,1$; $o = 3,5$
ø — NO_2	$o = 1,8$; $p = 2,3$; $m = 2,4$
ø — OR	$m = 2,8$, o şi $p = 3,1$
ø — COR	$o = 2,1$, m şi $p = 2,5$
ø — COOH	$o = 2,1$; $p = 2,6$; $m = 2,7$
ø — COOR	$o = 1,8$; $p = 2,5$; $m = 2,6$

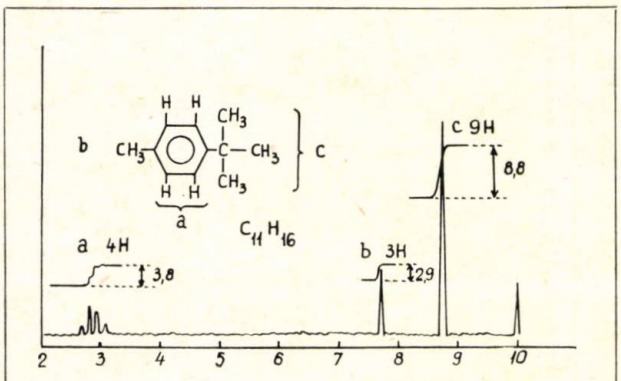


Fig. 15. Spectrul *p-terț*-butiltoluenului.

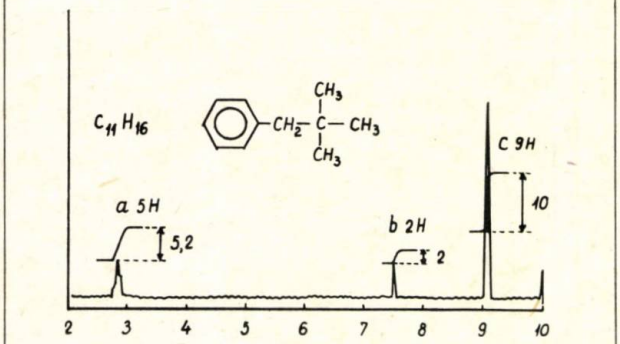


Fig. 16. Spectrul β-dimetilpropilbenzenului.

diferite ale deplasărilor chimice, în funcție de poziția *o*, *m* și *p*, așa cum se observă din datele prezentate în tabela 3.

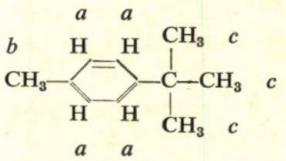
8. Intensitatea semnalelor și conținutul în protoni

Intensitatea semnalelor R.M.N., măsurată prin suprafața de sub semnal, este proporțională cu numărul protonilor echivalenți care provoacă semnalul, deoarece fiecare proton echivalent necesită exact aceeași energie pentru a fi promovat în același cîmp magnetic efectiv.

Suprafața de sub semnal este măsurată de către un integrator electronic, care trasează o curbă în trepte. Deoarece spectrele NMR sînt hașurate, este suficient să se numere pătrățelele cuprinse între palierele curbei în trepte (fig. 15) spre a se aprecia înălțimea semnalului. Se obține astfel un grup de cifre care se află în același raport ca și numărul diferitelor categorii de protoni. Totalizînd aceste cifre pentru toate maximele spectrului și împărțind cu totalul rezultat, numărul de protoni ai formulei brute, se obține numărul de protoni pe unitate de înălțime. În sfîrșit, înmulțind această valoare cu numărul unităților de înălțime, se află numărul protonilor de fiecare fel. Exemplul de mai jos este pe deplin edificator (fig. 15). Valoarea celor trei semnale *a*, *b*, *c* este:

$$a = 3{,}8; \quad b = 2{,}9; \quad c = 8{,}8$$
$$(\tau = 2{,}8) \quad (\tau = 7{,}7) \quad (\tau = 8{,}7)$$
$$a + b + c = 15{,}5 \text{ unități}$$
$$\frac{16H}{15{,}5} = 1{,}03H/\text{unitate}$$
$$a = 1{,}03 \times 3{,}8 = 4H$$
$$b = 1{,}03 \times 2{,}9 = 3H$$
$$c = 1{,}03 \times 8{,}8 = 9H$$

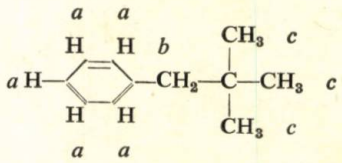
Din intensitatea și din poziția maximelor (protonii *a* cu $\tau = 2{,}8$ sînt aromatici, cei *b* cu $\tau = 7{,}7$ sînt benzilici, iar cei *c* cu $\tau = 8{,}7$ sînt alchilici) se deduce ușor formula structurală:



Pentru izomerul $C_{11}H_{16}$ din figura 16:

$$a = 5{,}2 \ (\tau = 2{,}8); \quad b = 2 \ (\tau = 7{,}6); \quad c = 10 \ (\tau = 9{,}1)$$
$$a + b + c = 17{,}2$$
$$\frac{16}{17{,}2} = 9{,}93 \text{ H/unit}$$
$$a = 0{,}93 \times 5{,}2 = 5H$$
$$b = 0{,}93 \times 2 = 2H$$
$$c = 0{,}93 \times 10 = 9H$$

se poate stabili cu multă ușurință structura:



V. Părăuşanu, Gh. Ioniţă, L. Csomontanyi, C. Cristea

Sinteza etilenclorhidrinei prin hidroclorurarea oxidului de etilenă în fază lichidă

Datorită reactivităţii sale deosebite, etilenclorhidrina este un intermediar important pentru industria chimică. Cu toate că în ultimul deceniu metoda de fabricare a oxidului de etilenă pe calea etilenclorhidrinei a fost aproape abandonată, trecîndu-se la oxidarea selectivă a etilenei [1] şi deşi etilenclorhidrina este toxică, ea nu a putut fi integral înlocuită cu alte produse în unele domenii de fabricaţie. Se mai foloseşte încă la obţinerea unor produşi farmaceutici importanţi, ristina, spirosalul, colina [1], la obţinerea unor monomeri cu proprietăţi speciale pentru industria de cauciuc, formali [2], precum şi ca moderator în reacţia de oxidare selectivă a etilenei la oxid de etilenă, împiedicînd parţial reacţia de oxidare totală a etilenei la bioxid de carbon [3, 4].

Etilenclorhidrina a fost obţinută industrial pentru prima dată de firma BASF, prin introducerea concomitentă a etilenei şi a bioxidului de carbon într-un vas de reacţie ce conţinea o suspensie apoasă de clorură de calciu, la temperatura ambiantă. Prin distilarea soluţiei apoase de etilenclorhidrină a rezultat un azeotrop cu compoziţia 42% etilenclorhidrină şi 58% apă. Pentru obţinerea etilenclorhidrinei de concentraţie ridicată, s-a procedat la îndepărtarea apei prin distilare azeotropă cu dicloretan [1].

Etilenclorhidrina astfel obţinută era folosită pentru prepararea β-oxietilanilinei, produs intermediar la fabricarea indigoului.

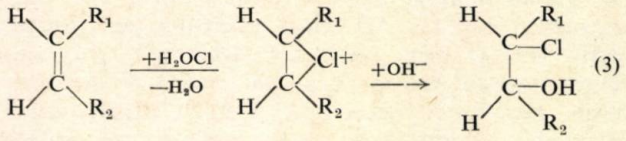
Ulterior s-a industrializat în S.U.A. procedeul de obţinere a etilenclorhidrinei din etilenă şi din acid hipocloros. Studiile efectuate de G o m b e r g şi de colaboratorii săi [5] prezintă condiţiile optime de obţinere a acidului hipocloros prin reacţia clorului cu apa:

$$H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HOCl. \qquad (1)$$

Pentru deplasarea echilibrului în direcţia formării acidului hipocloros, se utilizează fie un exces de apă, fie neutralizarea sau îndepărtarea acidului clorhidric rezultat din mediul de reacţie. Deplasarea echilibrului reacţiei pentru formarea acidului hipocloros serveşte şi la micşorarea cantităţilor de produse secundare, în special a dicloretanului, prin diminuarea concentraţiei de clor liber.

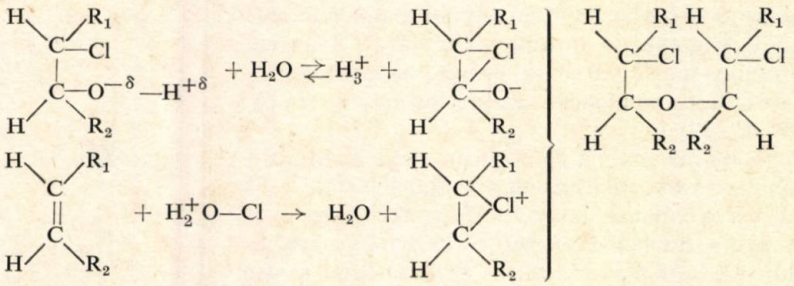
După La Mare, susţinut şi de cercetătorii polonezi Myszkowski şi Zielinski [6], mecanismul de clorhidridare a dublelor legături, poate fi exprimat prin reacţiile:

$$HOCl + H_3O^+ \rightleftarrows H_2^+OCl + H_2O \qquad (2)$$

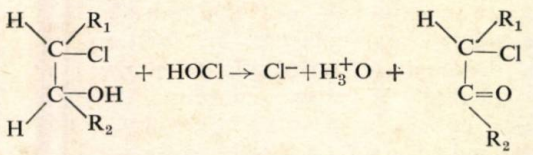


(3)

Ca produşi secundari se obţin eteri cloruraţi şi aldehide sau cetone clorurate:



(4)



(5)

Formarea produşilor secundari se poate evita prin menţinerea conversiei la clorhidridă sub 60% şi prin limitarea concentraţiei dicloretanului şi a anionului clor între 0,4 şi 1,0 mol/l, ceea ce duce la deplasarea echilibrului în direcţia formării HOCl.

Menţinerea temperaturii între 40 şi 60°C creează condiţii favorabile pentru ca produşii cloruraţi să se volatilizeze şi să fie îndepărtaţi o dată cu gazele ce părăsesc reactorul. În acest fel nu se formează picături de fază organică în masa de reacţie.

În publicaţii recente, cercetătorii australieni D u n şi W o o d [7, 8] utilizează o coloană pentru măsurarea coeficienţilor de absorbţie a etilenei în apă bidistilată, într-o soluţie apoasă de acid hipocloros şi într-o soluţie de clor şi de apă acidulată cu acid clorhidric.

Tabela 1

Antrenant	Temperatura de fierbere antrenant, °C	Temperatura de fierbere azeotrop cu apa, °C	Compoziție azeotrop, % apă	Solubilitate în 100 părți apă	Bibliografie
Benzen	80,2	69,25	8,83	0,08	14
Monoclorbenzen	132,1	90,2	28,4	—	17
m-Xilen	139	92	35,8	0,007	17
Nitrometan	101	82,7	23,6	—	18,19
Acetat de etil	77,05	70,4	8,2	10	15
1,2-Dicloretan	84	72	19,5	0,9	14,19
Eter Diizopropilic	69	61,4	3,6	0,8	15,15

Ei trag concluzia că reacția dintre etilenă, apă și clor are loc în fază lichidă, prin formarea unui complex din etilenă și clorul liber. Energia de activare a acestei reacții este de 11 kcal/mol și concordă cu valorile obținute în alte sisteme gaz-lichid.

Etilenclorhidrina obținută prin procedeul de clorhidrinare a etilenei este reținută într-o soluție apoasă, de concentrație 5 pînă la 18%, care trebuie ulterior anhidrizată. Se cunosc patru procedee clasice de anhidrizare, și anume: prin salifiere [9], prin extracție [10, 11, 12], prin adsorbție pe cărbune activ [13] și prin rectificare azeotropă [14, 15]. Dintre aceste metode cea mai potrivită este metoda rectificării azeotrope. Caracteristicile celor mai adecvați antrenanți pentru anhidrizarea etilenclorhidrinei din soluțiile sale apoase sînt prezentați în tabela 1.

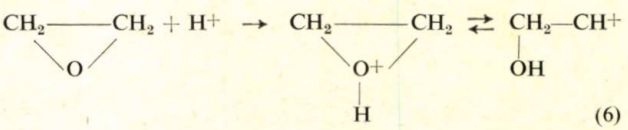
Se observă că cei mai avantajoși dintre antrenanți (temperatura de fierbere a azeotropului cu apa minimă) sînt 1,2-dicloretanul și nitrometanul, alături de eterul diizopropilic, dar numeroase brevete acoperă domeniul de obținere a etilenclorhidrinei prin acest procedeu [20, 21, 22].

O metodă mai simplă de obținere a etilenclorhidrinei anhidre, care înlătură dezavantajele arătate la clorhidrinarea etilenei, respectiv de concentrare și de anhidrizare a etilenclorhidrinei, se bazează pe reacția oxidului de etilenă în fază gazoasă cu acidul clorhidric gazos, în mediul de etilenclorhidrină anhidră. Nu este indicat să se lucreze în soluție apoasă de HCl, deoarece se formează, pe lîngă etilenclorhidrină, aldehide și cetone, produșii de condensare, glicoli, poliglicoli și alte combinații, cantitatea lor crescînd o dată cu diluția acidului. Dacă se folosește HCl de 36%, numai 60% din etilenoxid se transformă în etilenclorhidrină, restul fiind transformat în glicol [23].

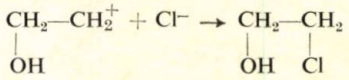
Pentru a se obține etilenclorhidrina concentrată, se pot barbota gazele reziduale de la fabricarea oxidului de etilenă, care conțin oxid de etilenă, într-o soluție saturată de etilenclorhidrină cu HCl [24].

Repas și colaboratorii [25, 26] descriu o metodă și o instalație continuă pentru fabricarea etilenclorhidrinei anhidre din oxid de etilenă gaz și din acid clorhidric, iar Berstein și colaboratorii [27] folosesc, pentru a îmbunătăți randamentul în produs și pentru a micșora coroziunea aparaturii, fosfatul disodic în concentrație de 0,1—0,5%, față de acidul clorhidric și clorura ferică, în proporție de la 0,4 la 0,6 g/l.

Mecanismul formării etilenclorhidrinei prin această reacție poate fi explicat astfel:



(6)



(7)

Datorită creșterii necesarului de etilenclorhidrină, în țara noastră s-a pus problema studierii posibilității de a obține cu mijloace simple, din materii prime indigene, etilenclorhidrina anhidră, necesară ca intermediar în unele procese industriale importante.

Partea experimentală

S-a ales metoda hidroclorurării oxidului de etilenă în fază lichidă, folosind oxidul de etilenă lichid în locul celui gazos, ceea ce prezintă, față de datele de literatură cunoscute, avantajul că elimină necesitatea evaporării lui, iar produsul de reacție conține mai puțini eteri și procesul se poate desfășura la presiune normală și la temperaturi moderate, cuprinse între 5 și 40°C.

Încercările de sinteză în fază lichidă s-au făcut într-un reactor prezentat în figura 1.

Pentru sinteza etilenclorhidrinei în laborator s-a folosit etilenoxid tehnic cu titru 99,2, conținut în apă 0,1%, și acid clorhidric sintetic, obținut din acid

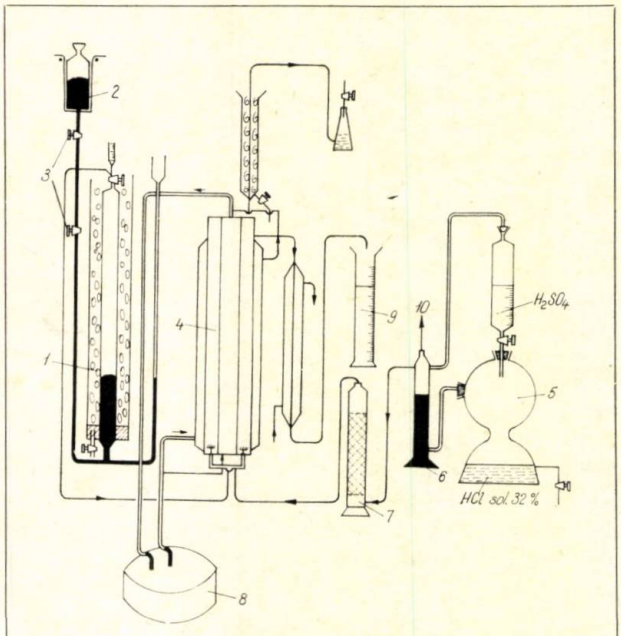


Fig. 1. Instalație continuă de laborator pentru hidroclorurarea oxidului de etilenă în faza lichidă:
1 — vas termostat pentru oxid de etilenă; *2* — manostat cu mercur; *3* — cleme Hoffman; *4* — reactor cu hidroclorurare cu dublă răcire; *5* — aparat Kipp modificat pentru obținerea HCl din soluție de HCl și H_2SO_4; *6* — uscător cu H_2SO_4 concentrat; *7* — uscător cu cărbune activ; *8* — termostat; *9* — vas de măsură pentru etilenclorhidrină; *10* — manostat cu mercur.

clorhidric soluție și din acid sulfuric concentrat. Inițial, reactorul de sinteză se umple cu etilenclorhidrină anhidră, peste care se introduc reactanții: oxid de etilenă lichid și HCl gazos.

Oxidul de etilenă de 99,2% s-a menținut la temperatură constantă, de —10°C, în vasul de măsură termostatat *1*, de unde cu ajutorul manostatului cu mercur *2*, reglabil din clema Hoffman *3*, s-a introdus cu un debit constant în reactorul *4*. După uscare în două barbotoare, primul *6*, cu acid sulfuric, iar cel de-al doilea *7*, cu cărbune activ, acidul clorhidric obținut într-un aparat Kipp modificat *5*, se introduce prin partea inferioară de la baza reactorului de sinteză *4*. Reglarea debitului de acid clorhidric se face cu ajutorul unei pîlnii calibrate, prin care se introduce acid sulfuric peste acidul clorhidric soluție în aparatul Kipp.

Debitele au fost verificate prin titrări în timp, obținîndu-se pe baza acestora condițiile de operare optime.

Datorită faptului că etilenclorhidrina obținută în mediu de reacție este un produs foarte corosiv, nu s-a încercat introducerea unei agitări suplimentare, contactarea acid clorhidric-oxid de etilenă realizîndu-se totuși în condiții satisfăcătoare. Temperatura în reactorul de sinteză a fost menținută constantă, prin intermediul unui termostat [*8*].

Prin încercările efectuate, s-a urmărit să se determine influența vitezei de introducere a oxidului de etilenă în reactor și a raportului molar HCl: C_2H_4O asupra compoziției produsului și asupra randamentului de reacție. S-a lucrat cu viteze de alimentare cuprinse între 0,5 și 3 moli/h și cu raporturi molare HCl: C_2H_4O cuprinse 1:1 și 1,5:1.

Influența raportului molar asupra compoziției produsului de reacție, la temperatură constantă de 20°C, timpul de reacție fiind constant, este prezentată în tabela 2.

Din rezultatele obținute se constată că randamentul în etilenclorhidrină crește o dată cu creșterea raportului molar OE:HCl, așa cum au constatat de altfel și alți autori [16, 20]. Cantitatea de reziduu, eteri cloruranți, scade o dată cu mărirea excesului de HCl. Raportul molar OE:HCl cel mai convenabil este 1:1,1, condiții în care nu mai este necesară îndepărtarea HCl dizolvat în etilenclorhidrină și deci nu mai este necesară reciclarea HCl nereacționat. În acest fel se asigură consumarea integrală a oxidului de etilenă, care intervine cu ponderea cea mai mare în prețul de cost al etilenclorhidrinei.

Influența temperaturii de reacție asupra randamentului în etilenclorhidrină și a reziduului, la raportul molar constant OE:HCl de 1:1,1, este prezentată în tabela 3.

Tabela 2

Raport molar OE:HCl	Materii prime		Timp, h	Temperatura, °C	Reziduu, %	Randament etilenclorhidrină, %
	OE g.	HCl g.				
1:1	132,8	110,2	3	20	5,7	88,2
1:1,1	126,5	116,5	3	20	5,0	92,0
1:1,3	118	125	3	20	4,3	92,2
1:1,5	108	135	3	20	4,0	92,3

Tabela 3

Temperatură, °C	Raport molar, OE:HCl	Timp, h	Randament etilenclorhidrină, %	Reziduu, %
5	1:1,1	4	94,2	4,0
10	1:1,1	4	93,1	4,1
20	1:1,1	4	93,0	4,4
30	1:1,1	4	91,8	5,0
40	1:1,1	4	88	5,4

După cum se poate observa din tabela 3 randamentul în etilenclorhidrină scade ușor o dată cu creșterea temperaturii, crescînd în același timp cantitatea de reziduu.

Pentru a se obține randamente bune în etilenclorhidrină și cantități mici de reziduu, temperatura cea mai indicată este 5—10°C, condiții în care oxidul de etilenă introdus se păstrează în mediul de reacție în formă lichidă. În acest caz, pentru a se prelua căldura de reacție, se pot folosi lichide de răcire cu temperatura joasă, care se pot realiza pe platforma instalației, deoarece oxidul de etilenă se păstrează în rezervoare de oțel carbon răcite la —5 . . . 0°C, sub presiune de azot.

S-a determinat experimental variația randamentului în etilenclorhidrină, în funcție de timpul de reacție și de debitul de reactanți pe unitatea de volum reactor. Rezultatele obținute sînt expuse în tabela 4.

Analizînd datele obținute se observă că timpul minim necesar pentru reacția de formare a etilenclorhidrinei din acid clorhidric gaz și din oxid de etilenă lichid, în mediu de etilenclorhidrină anhidră, este de minimum 1,5 h, la un raport molar OE:HCl de 1:1,05. În aceste condiții, la un timp de contact de 4 h, randamentul în etilenclorhidrină atinge 93%.

Pentru a se obține randamentul maxim în etilenclorhidrină de concentrație 93%, este necesar să se introducă în reactor reactanți cu un debit mai mic, sau cel mult egal, cu 1,6 kg/h/l.

Recuperarea etilenclorhidrinei din produsul brut de reacție s-a realizat folosind o coloană simplă cu umplutură de sticlă 3 t.t. la presiune de 200 mm Hg. Capul de distilare, p.f. 25—78°C, reprezintă între 2,5 și 3,2% din volumul amestecului.

Tabela 4

Raport molar, OE:HCl	Timp, h	Debit reactanți pe unitatea de volum reactor, kg/h/l	Randament etilenclorhidrină, %	Reziduu, %
1:1,05	0,5	4,80	76,6	4,6
1:1,05	1,0	2,40	90,5	4,7
1:1,05	1,5	1,60	92,8	4,8
1:1,05	2,0	1,20	92,8	4,8
1:1,05	2,5	0,96	92,9	4,8
1:1,05	3,0	0,8	92,9	4,9
1:1,05	3,5	0,68	93,0	5,0
1:1,05	4,0	0,60	93,0	5,0

Etilenclorhidrina anhidră distilează la o temperatură cuprinsă între 79 și 81°C și reprezintă 86—88% din conținut, iar reziduul de distilare este cuprins între 4,8 și 5,2%.

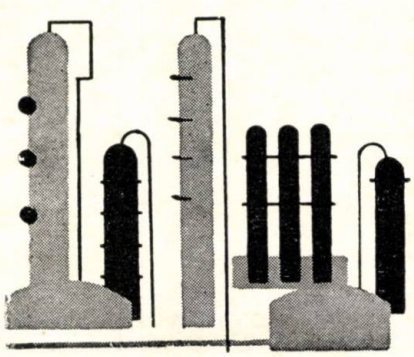
Concluzii

Pe baza datelor prezentate se poate observa că rezultatele obținute la sinteza etilenclorhidrinei din oxid de etilenă în fază lichidă și din acid clorhidric gazos sînt similare celor obținute cu ambii reactanți în fază gazoasă.

Se remarcă avantajele pe care le prezintă această variantă, și anume: eliminarea fenomenelor de polimerizare, reducerea posibilităților de explozii și folosirea unui acid clorhidric gazos concentrat.

Bibliografie

1. Kirk, E. R. şi Othmer, F. D. Encyclopedia of Chemical Tehnology New York **5**, ediția II-a, 1964, p. 306.
2. * * * Patent Anglia, nr. 905436, 1962.
3. * * * Patent Italia, nr. 639146, 1962.
4. * * * Patent Anglia, nr. 924040, 1963.
5. * * * Ullmanns Encyklopädie der tehnischen Chemie, München-Berlin, **1**, ediția a III-a, 1954, p. 130—132.
6. Myskovski, J. şi Zielinski, A. În: Chem. Ind. (Paris), **91**, nr. 6, 1964, p. 654—666.
7. Dun, P. W. şi Wood, T. În: J. Appl. Chem., **16**, nr. 11, 1966, p. 336—338.
8. Dun, P. W. şi Wood, I. În: J. Appl. Chem., **17**, nr. 2, 1967, p. 53—56.
9. Brodovici, A. I. şi colaboratorii, În: Him. Prom., 1959, p. 394—397.
10. * * * Patent Anglia, nr. 564090, 1944.
11. * * * Patent S.U.A., nr. 2456350, 1948.
12. Weismann, Ch. şi colaboratorii. În: J. Soc. Chem. Ind. (London) **67**, 1948, p. 203—205.
13. Sulzbacher şi Pariser, În: J. Soc. Chem. Ind. (London) **67**, 1948, p. 205—206.
14. * * * Chemical Abstracts **39**, 1945, p. 2 283, 3.
15. Kogan, V. B. şi Ogorodnicov, S. K. În: Him. Prom. **9**, 1962, p. 660—663.
16. Ababi, V. şi Popa, A. În: Analele Ştiinț. Univ. A. I. Cuza, Iaşi Secția I (**8**), nr. 1, 1962, p. 233—245.
17. Ababi, V., Popa, A. şi Mihăilă, Gh. În: Analele ştiinț. Univ. A. I. Cuza, Iaşi, Secț. I (9), nr. 1, 1963, p. 233—249.
18. * * * Patent U.R.S.S. 146734, 1962.
19. Ogorodnicov, S. K. şi Kogan, V. B. În: nr. 4, 1963, p. 270—272.
20. * * * Patent S.U.A., nr. 2566355, 1951.
21. * * * Patent S.U.A., nr. 2830093, 1958.
22. * * * Patent R. S. Cehoslovacă, nr. 102338, 1962.
23. Sahtahtinski, T. N. Alifaticeskie Kislorodsoderjascie monomerî i polimerî, Baku, 1963, p. 71—74.
24. * * * Patent R. F. a Germaniei, nr. 968902, 1958.
25. Repas, M. şi Pschera, J. În: Chem. prumysl (Cehoslovacia), nr. 10, 1960, p. 238—240.
26. * * * Patent R. S. Cehoslovacă, nr. 100737, 1961.
27. * * * Patent U.R.S.S. nr. 130502, 1959.



Fl. Oprea, M. Ienciu şi N. Panait

CERCETĂRI PRIVIND PROCESUL DE DECUPRARE A PLUMBULUI

Prin eliminarea parţială sau totală a impurităţilor din plumbul brut pe calea rafinării termice sau electrolitice (în unele ţări, după decuprare, pentru îndepărtarea celorlalte impurităţi, plumbul se supune rafinării electrolitice) se obţine un plumb cu proprietăţi remarcabile din punct de vedere tehnologic. Compoziţia plumbului brut obţinut prin topirea reducătoare în cuptorul Water — Jacket a fost următoarea: 94—96% Pb; 0,5—2% Cu; 1—2,5% Sb; 0,1% Bi; 1—100 g Au/t; 100—3000 g Ag/t etc.

Metoda utilizată la decuprarea progresivă (primară, fină) a plumbului brut se bazează pe micşorarea solubilităţii cuprului în plumbul lichid, o dată cu scăderea temperaturii băii metalice. În legătură cu mecanismul şi cinetica proceselor care au loc la decuprarea plumbului, nu există încă un punct de vedere unitar. Scopul lucrării este de a pune în evidenţă principalele procese care au loc la decuprarea plumbului brut obţinut la topirea reducătoare şi de a elucida unele probleme privind mecanismul procesului de decuprare.

1. Condiţii de lucru

Cercetările experimentale de laborator au urmărit decuprarea plumbului brut în cele două etape: decuprarea primară (grobă) şi decuprarea fină. Procesul de decuprare primară (preliminară), s-a efectuat prin licuaţie la temperaturi relativ scăzute, pe probe de plumb cu următoarea compoziţie: 0,15% Cu, 0,62% Sn, 2,18% Sb, 0,5% Zn, restul Pb. Cercetările referitoare la decuprarea primară a plumbului s-au realizat într-un cuptor electric cu rezistenţă, temperatura fiind controlată cu un termocuplu PtRh-Pt introdus în interiorul băii metalice. Pentru decuprare, plumbul brut se introducea într-un creuzet de fier ($V = 233$ cm^3), iar acesta, în cuptorul încălzit la o temperatură de 100—200°C. După topirea plumbului şi supraîncălzirea lui la 500—700°C, se adaugă material reducător, cocs sau rumeguş de lemn, la suprafaţa băii de plumb, pentru a se feri baia de oxidare, urmărindu-se următorii parametri: temperatura, viteza de răcire a topiturii metalice, înălţimea băii de metal etc. Prin răcire, la temperatura de 335—345°C, cuprul insolubil în plumbul lichid se separă la suprafaţa băii de plumb, formînd spuma sau scoarţa cuproasă. Din punct de vedere calitativ, scoarţele colectate au corespuns cu cele obţinute în mod curent în practica uzinelor de specialitate.

Cercetările experimentale privind decuprarea fină s-au efectuat cu ajutorul unui aparat ($\varnothing = 220$ mm şi $H = 250$ mm) acoperit cu un dispozitiv metalic mobil, pe care era fixat un agitator mecanic, acţionat de un motor electric (turaţia agitatorului 240 rot./min, puterea motorului 1,2 kW). Acest dispozitiv mai era prevăzut cu orificii pentru termocuplu şi pentru un tub prin care se putea introduce azot. Orificiul pentru introducerea azotului a servit la introducerea sulfului necesar procesului de decuprare fină. S-a utilizat plumb decuprat cu 0,08—0,1% Cu, iar temperatura de colectare a scoarţelor nu a depăşit 340—350°C. Cantitatea de sulf adăugată a fost astfel calculată încît să se formeze Cu_2S, gradul de decuprare fiind urmărit şi în funcţie de unele elemente (Sn, Sb etc.) al căror conţinut a variat în plumbul supus cercetărilor de laborator.

Pentru controlul compoziţiei produselor obţinute au fost folosite următoarele metode analitice: pentru dozarea cuprului, metoda fotocolorimetrică cu dietilditiocarbamat de sodiu; pentru As, Sb, Sn în concentraţii de pînă la 1%, metoda spectrografică; pentru concentraţii mai mari s-au folosit metode de analiză pe cale umedă.

2. Rezultatele experimentale şi interpretarea lor.

Cercetările efectuate cu privire la decuprarea plumbului brut s-au bazat pe principiul segregării compuşilor din topitura de metal din cauza densităţii lor diferite.

În toate experienţele s-a urmărit stabilirea principalilor factori care asigură decuprarea optimă a plumbului: temperatura, viteza de răcire, raportul Cu:S, durata agitării materialului topit, dependenţa gradului de decuprare de concentraţia altor elemente, ca: antimoniul, staniul etc.

Rezultatele experimentale cu privire la decuprarea primară (grobă) a plumbului se prezintă în diagramele din figurile 1 şi 2.

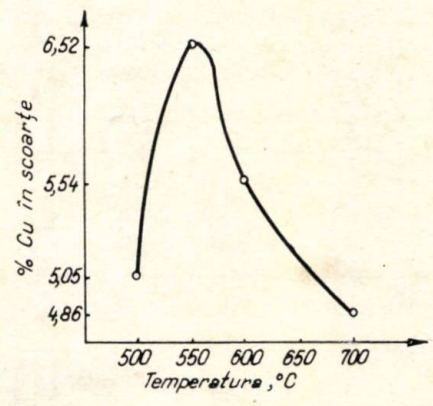


Fig. 1. Variaţia % Cu în scoarţe, în funcţie de temperatură.

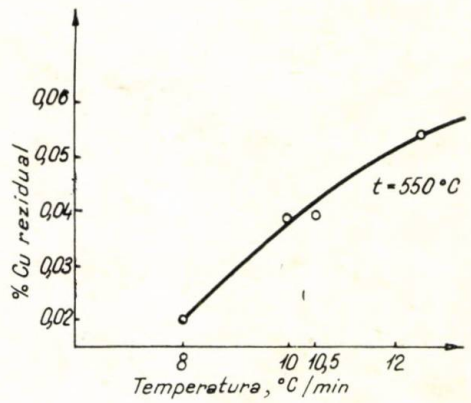


Fig. 2. Variația % Cu rezidual în funcție de viteza de răcire.

În timpul răcirii, cuprul s-a separat de plumb la suprafața băii metalice sub forma unei scoarțe (masă vîscoasă).

În aceste scoarțe, cuprul s-a aflat sub formă de cupru metalic, oxid de cupru (rezultat în urma oxidării cuprului la suprafața băii), Cu_2S, compuși intermetalici etc.

Temperatura finală de colectare a scoarțelor a fost de circa 340°C, deoarece cînd baia metalică se află la o temperatură prea scăzută viscozitatea topiturii este prea ridicată și scoarța cuproasă reține mecanic în masa sa o cantitate prea mare de plumb. S-a evitat colectarea scoarțelor la o temperatură prea mare, deoarece în astfel de condiții se mărește solubilitatea cuprului în plumbul lichid.

Cînd vitezele de răcire au fost mai mici (8—10°C/min. diagrama din figura 2), randamentul de decuprare a fost mult mai mare, scoarțele au fost mai bogate în cupru, 5—7% Cu, iar conținutul rezidual de cupru a corespuns decuprării fine, ca urmare a faptului că în astfel de condiții stratificarea topiturii s-a realizat în condiții optime și procesul de segregare s-a desfășurat fără prea mari dificultăți.

Solubilitatea cuprului în plumbul topit și logaritmul concentrațiilor de saturare [2] în intervalul de temperaturi de la 330 la 380°C (pentru sistemul Pb — Cu) se prezintă în tabela 1.

Dacă se presupune sistemul plumb lichid — cupru dizolvat asemănător unei soluții (cu o substanță dizolvată), în conformitate cu regula fazelor a lui G i b b s [3], un asemenea sistem va avea două grade de libertate, ceea ce corespunde relației:

$$N_2 = f(P,\ T) \tag{1}$$

unde N_2 este concentrația soluției saturate.

La P constant rezultă $N_2 = f(T)$ și, în astfel de condiții, dacă se schimbă izobar temperatura sistemului cu dT, se va stabili un echilibru nou.

Prin urmare, variația lui $\overline{G}_2$, provocată de variația elementară a temperaturii, este egală cu variația lui G_2:

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_2}{\partial T}\right)_{P,N_2} dT + \left(\frac{\partial \overline{G}_2}{\partial N_2}\right)_{P,T} dN_2 = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P dT \tag{2}$$

Conform ecuațiilor cu privire la mărimile parțial molare corespunzătoare:

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,N} = -\overline{S}_i$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \tag{3}$$

relația (2) devine:

$$-\overline{S}_2\, dT + \left(\frac{\partial \overline{G}_2}{\partial N_2}\right)_{P,T} dN_2 = -S_2\, dT \tag{4}$$

Deoarece procesul este reversibil, rezultă:

$$\overline{S}_2 - S_2 = \frac{\overline{H}_2 - H_2}{T} \tag{5}$$

Astfel se obține ecuația generală:

$$\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_{P,\ echil.} = \frac{\overline{H}_2 - H_2}{T\left(\frac{\partial \overline{G}_2}{\partial N_2}\right)_{P,T}} \tag{6}$$

unde $\overline{H}_2 - H_2$ este căldura diferențială de dizolvare în soluția saturată, care se poate găsi prin extrapolare.

Pentru o soluție ideală, ținînd seamă că la o variație infinit de mică a compoziției potențialul izobar parțial molar al unui component al soluției variază conform relației:

$$d\overline{G}_i = RT\ d\ln f_i = RT\ d\ln N_i \tag{7}$$

ecuația (6) devine:

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T}\right)_{P,\ echil.} = \frac{\overline{H}_2 - H_2}{RT^2} \tag{8}$$

După integrare, considerînd că într-un interval mic de temperatură $\overline{H}_2 - H_2 = const.$, rezultă:

$$\ln N_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + const., \tag{9}$$

Tabela 1

SOLUBILITATEA CUPRULUI ÎN PLUMB

Temperatura, °C	334,2	337	347,5	358,0	363,7	368,3	377,9
Cu, %	0,0675	0,0705	0,0820	0,0970	0,1028	0,1108	0,1255
log N_{Cu}	—2,65956	—	—	—	—	—	—2,3892

de unde: $\log N = \frac{A}{T} + B$, iar

$$A = -\frac{\Delta H^\circ}{4{,}576}$$

$$B = \frac{\text{const.}}{2{,}303}$$

La două temperaturi diferite se obține:

$$\ln \frac{N_2'}{N_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (10)$$

unde N_2' și N_2 sînt concentrațiile soluțiilor saturate la temperaturile T_2 și T_1.

Datele cu privire la concentrațiile de saturare a cuprului în sistemul Pb — Cu au permis autorilor să stabilească dependența solubilității cuprului în plumb pentru domeniul de temperatură studiat. Pentru determinarea acestei relații [4, 5] s-a plecat inițial de la un sistem de două ecuații cu două necunoscute de tipul: $\ln N_i = \frac{A}{T_1} + B$ obținîndu-se, pentru cazul solubilității cuprului în domeniul de temperatură 334—378°C, următoarea ecuație:

$$\log N_{Cu} = \frac{-2704}{T} + 1{,}771 \qquad (11)$$

Cercetările experimentale de laborator privind decuprarea primară (tabela 2) în domeniul de temperaturi 330—360°C, cînd s-au colectat scoarțele cuproase, au permis să se stabilească următoarea relație:

$$\log N_{Cu} = -\frac{1875}{T} + 0{,}35 \qquad (12)$$

Rezultatele obținute cu privire la decuprarea primară arată că această ecuație reflectă variațiile reale ale solubilității cuprului cu temperatura în condițiile experimentale (tabela 2).

Procentul de cupru corespunzător decuprării primare (determinat cu relația stabilită pe bază de calcul termodinamic (12) este redat în tabela 3.

Concentrațiile de echilibru ale cuprului la decuprarea primară, determinate experimental și calculate

Tabela 2

CONCENTRAȚIILE REZIDUALE ALE CUPRULUI ÎN PLUMBUL LICHID, LA DECUPRAREA PRIMARĂ

Temperatura de culegere a scoarțelor		Cu teoretic calculat cu relația, % $\log N_{Cu} = \frac{-2704}{T} + 1{,}771$		Cu practic (obținut experimental) la decuprarea primară, %	
°C	°K	$\log N_{Cu}$	Cu	$\log N_{Cu}$	Cu
330	603	—2,746	0,0538	—2,7620	0,05 ...
340	613	—2,640	0,070	—2,7022	0,06 ...
350	623	—2,569	0,083	—2,6422	0,07 ...
360	633	—2,500	0,097	—2,6120	0,075 ...

Tabela 3

T, °C	330	340	350	360
lg N_{Cu}	—2,75	—2,70	—2,66	—2,61
% Cu	0,054	0,061	0,068	0,075

la aceeași temperatură, au fost mai mici decît concentrațiile teoretice (tabela 2), de unde se poate trage concluzia că produsele de segregare sînt alcătuite, în special, din combinații intermetalice care se separă la suprafața băii.

În domeniul de temperatură studiat, solubilitatea cuprului pe baza calculelor efectuate și a datelor experimentale se poate reprezenta printr-o dreaptă, luînd ca ordonată logaritmul concentrațiilor de saturare a cuprului (N_{Cu}), exprimate în fracțiuni de moli, iar ca abscisă inversul temperaturilor absolute $\left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 3).

Panta dreptelor se determină prin constanta A, care nu este altceva decît căldura de dizolvare. În condițiile experiențelor efectuate, căldura de dizolvare a fost diferită de căldura de topire a cuprului, dovedind prin aceasta abaterea soluției date de la soluția ideală [7].

Îndepărtarea cît mai completă a cuprului după decuprarea primară a fost posibilă prin introducerea sulfului în plumb lichid, decuprarea fină, studiul fiind făcut pe baza sistemului ternar Cu — Pb — S. S-au urmărit următorii parametrii: raportul Cu:S, conținutul de Sn din plumb, durata agitării, rezultatele fiind prezentate în diagramele din figurile 4 și 6.

O serie de experiențe s-au efectuat pentru a se stabili gradul de decuprare în funcție de cantitatea de sulf adăugată, randamentul de decuprare maxim fiind obținut cînd raportul Cu:S a fost de 1:1 (fig. 4).

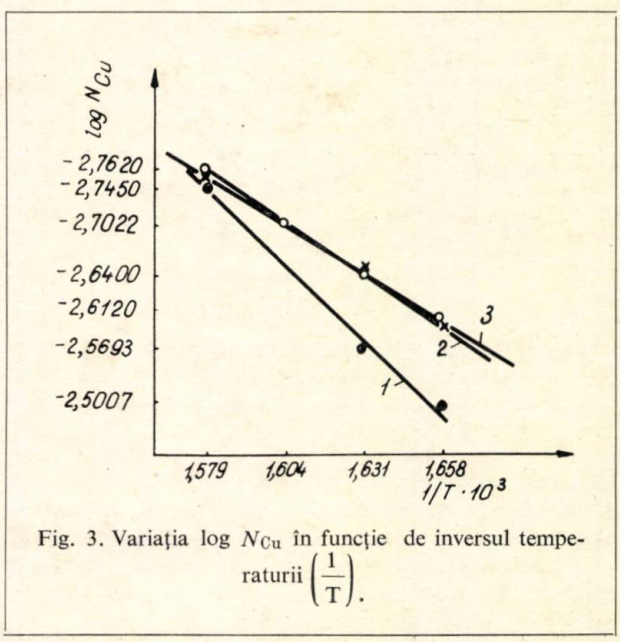


Fig. 3. Variația log N_{Cu} în funcție de inversul temperaturii $\left(\frac{1}{T}\right)$.

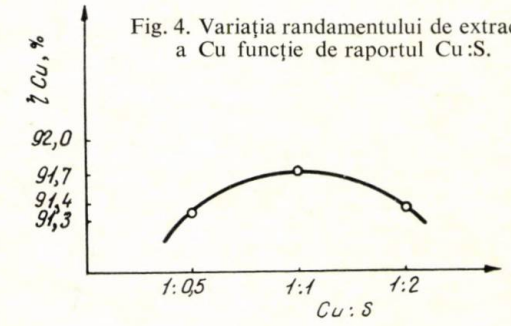


Fig. 4. Variaţia randamentului de extracţie a Cu funcţie de raportul Cu:S.

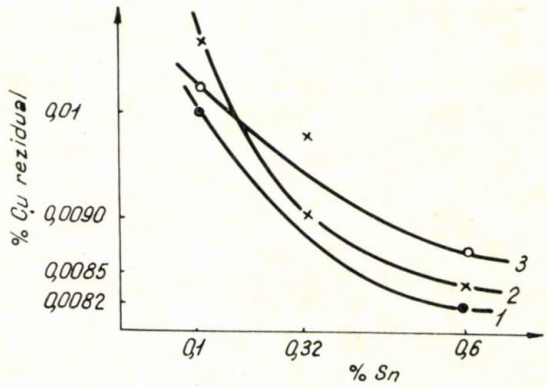


Fig. 5. Variaţia % Cu rezidual funcţie de % Sn din Pb şi de raportul Cu:S.

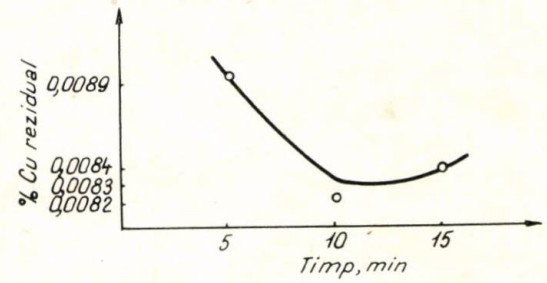


Fig. 6. Variaţia % Cu rezidual funcţie de durata agitării.

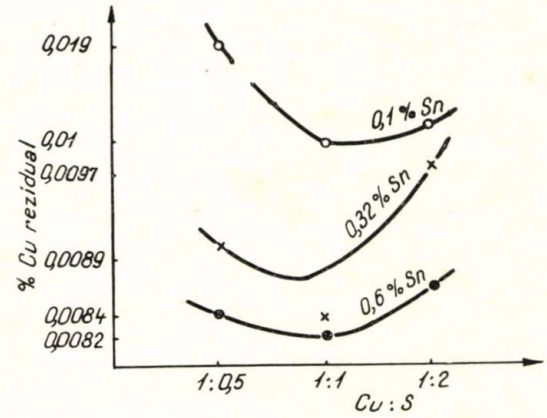


Fig. 7. Variaţia % Cu rezidual funcţie de raportul Cu:S şi de % Sn din Pb supus decuprării.

Deoarece concentraţia în staniu intervenea ca o a doua variabilă, cercetările s-au efectuat numai cu plumbul care a conţinut 0,08—0,1% Cu (fig. 5—6).

În condiţiile adăugării de sulf în baia metalică, conform legii acţiunii maselor, în primul rînd se sulfurează plumbul, care predomină cantitativ.

Mecanismul procesului care are loc în timpul decuprării poate fi următorul:

$$Pb + S \longrightarrow PbS \quad (13)$$

$$PbS + Cu \longrightarrow CuS + Pb \quad (14)$$

$$CuS + Cu \longrightarrow Cu_2S \quad (15)$$

$$2CuS + Pb \longrightarrow Cu_2S + PbS \quad (16)$$

$$Cu_2S + Pb \longrightarrow Cu + PbS \quad (17)$$

Vitezele de desfăşurare a acestor reacţii sînt foarte diferite în condiţiile procesului. Reacţia (13) se desfăşoară foarte repede, în timp ce reacţiile (14—17) se realizează din ce în ce mai lent.

Pe baza acestor reacţii se poate determina concentraţia reziduală a cuprului din baia metalică:

$$[Cu]_{min.} = \sqrt[4]{\frac{K}{[PbS]^2}} \quad (18)$$

Prin urmare, în condiţiile experienţelor, concentraţia reziduală a cuprului a fost mai mică la mărirea raportului Cu:S din cauză că plumbul a conţinut o cantitate mai mare de PbS în soluţie, care a transmis sulful cuprului din topitură.

Rezultatele prezentate în diagrama din figura 7 arată efectul pe care îl are concentraţia staniului asupra solubilităţii cuprului. În toate cazurile, concentraţia reziduală a cuprului în plumb a fost mai redusă pe măsură ce concentraţia staniului a crescut. În prezenţa staniului, decuprarea s-a efectuat mult mai bine chiar dacă cantitatea de sulf a fost sub cea necesară, ca urmare a faptului că în astfel de condiţii apar combinaţiile intermediare Cu_2Sn şi Cu_3Sn, care blochează cuprul din plumb. Concentraţia staniului de la care se produce o scădere a solubilităţii cuprului a fost determinată [2] la valoarea 0,023%. Prin urmare, în condiţiile de laborator, la decuprarea plumbului impur, în afară de efectul sulfului, conţinutul de staniu, care a variat între 0,1 şi 0,6%, a contribuit în mare măsură la scăderea conţinutului de cupru din plumb.

În altă serie de experienţe s-au efectuat încercări de decuprare a plumbului cu un conţinut mai mare de antimoniu (8% Sb) şi numai cu 0,08% Cu şi 0,12% Sn. În toate aceste cazuri, randamentul de decuprare a fost foarte scăzut (cuprul a scăzut la 0,03%) ca urmare a faptului că stibiul în concentraţii mai mari frînează decuprarea (practic aproape că nu se formează scoarţe), cu toate că la suprafaţă s-a putut observa prezenţa compuşilor Cu_3As şi Cu_2Sb [2]. Decuprarea unui astfel de plumb nu este posibilă decît în prezenţa staniului care ajută separarea cuprului în straturile superioare, care se îmbogăţesc în Cu_3Sn.

Bibliografie

1. Cijikov, M. Metalurgia metalelor neferoase grele. Metallurghizdat, Moscova, 1949.
2. Hartmann, H., Ensslin, F. şi Wunderlich, E. Z. Erzbergbau Metallhüttenw 12, nr. 8, 1959, p. 374—381.
3. Carapetianţ, M. Termodinamica chimică, Moscova, 1953.
4. Arnold — Encken, Grundriss der physikalischen chemie, Leipzig 1942.
5. Biswas, A. The physical chemistry of metallurgical processes, London, 1962.
6. Lidell, V. E. Metalurgia neferoasă, New York, 1945.
7. Baikov, A. Culegere de lucrări, IV, Metallurghizdat, Moscova, 1949.

Mihai Brekner

STUDIUL STRUCTURII CHIMICE A NEGRULUI DE FUM PRIN METODA DE REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (R.E.S.)

Structura chimică a negrului de fum este studiată în prezent și prin utilizarea proprietăților magnetice ale acestui tip de carbon. Intrucît metoda spectroscopiei de rezonanță paramagnetică își găsește o tot mai largă aplicare în studiul radicalilor organici și, în general, în cel al structurilor chimice cu electroni cu spin necompensat, se studiază utilizarea ei și la elucidarea structurii chimice și a proprietăților fizico-chimice ale suprafeței negrului de fum.

Primele studii asupra negrului de fum prin metoda R.E.S. au fost publicate în 1959 de R. L. Collins, M. B. Bell și G. Krauss [1]. Au urmat apoi următoarele lucrări mai însemnate: lucrările lui Spakman [2], ale lui Garifjanov, Ilyasov și Rizhmanov [3], ale lui Araki și Otsuhov [4] și ale lui A. Charlier și Taglang [5].

Studiile R.E.S. întreprinse în acest domeniu își îndreaptă, în general, investigațiile în direcția elucidării naturii și a originii centrilor paramagnetici de pe suprafața negrului de fum, căutînd să stabilească relații între aceste proprietăți magnetice și cele de utilizare a negrului de fum.

Collins, Bell și Krauss au studiat modificarea spectrului R.E.S. al negrului de fum în urma unor tratamente termice treptate, pînă la 3 000°C, ajungînd la concluzia că răspunzători de semnalul R.E.S. la produsele tratate pînă la 1 400°C sînt electronii π, mobili și aparținînd structurilor aromatice policondensate. Concentrația acestora descrește rapid pînă la această temperatură (fig. 1), la care concentrația spinilor detectați de R.E.S. crește din nou, dar, pe seama electronilor neîmperecheați de tip σ, proveniți din ruperea legăturilor carbon-carbon, generată de procesul de creștere în grosime și în lungime și de reorientarea cristaliților grafitici în cadrul particulelor de negru de fum.

Tabela 1

Negru de fum	Numărul de valențe libere pe gram de negru de fum prin metoda cu azoizobutironitril (Donnet)	Concentrația de centrii paramagnetici pe gram de negru de fum prin metoda R.E.S. (Collins și Krauss)
Philblack O	$1{,}47 \cdot 10^{20}$	$0{,}80 \cdot 10^{20}$
Philblack E	$1{,}55 \cdot 10^{20}$	$0{,}81 \cdot 10^{20}$
Philblack A	$0{,}70 \cdot 10^{20}$	$1{,}00 \cdot 10^{20}$
Spheron 6	$1{,}14 \cdot 10^{20}$	$1{,}40 \cdot 10^{20}$

Lucrările lui Spackman duc la concluzia că deși prin metode chimice [6] s-au putut determina pe suprafața negrului de fum un număr de centri acceptori de radicali liberi organici de același ordin de mărime cu centrii paramagnetici detectați prin metoda R.E.S. (tabela 1) senmnalul de rezonanță electronică de spin, trebuie atribuit în primul rînd electronilor mobili neîmperecheați, din interiorul structurii carbonice, și numai în al doilea rînd radicalilor liberi de pe suprafața negrului de fum. Această afirmație este argumentată de autor prin:

— menținerea concentrației de spini detectați prin R.E.S. și în urma tratării negrului de fum cu azoizobutironitril sau cu peroxid de benzoil;

— prin asimetria curbelor R.E.S. la majoritatea produselor comerciale cu un raport $A/B > 2{,}7$;

— prin variația intensității semnalului R.E.S. în neconformitate cu legea Curie.

Charlier și Taglang au studiat influența procesului de oxidare asupra susceptibilității paramagnetice a negrului de fum, constatînd că în urma oxidării, în cadrul curbei caracteristice a produsului neoxidat, apare o a doua curbă suprapusă (fig. 2), cu un factor g foarte apropiat, dar cu o lărgime ΔH sensibil mai

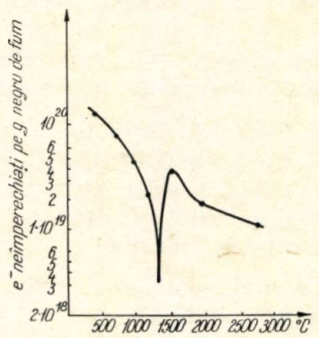


Fig. 1. Variația concentrației de spini în funcție de tratamentul termic.

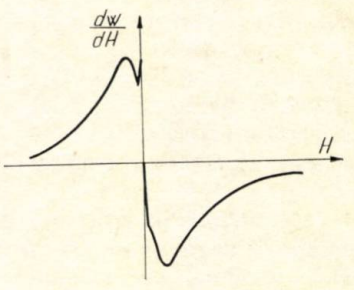


Fig. 2. Curbă de rezonanță obținută pe negru de fum Philblack oxidat 24 de ore cu HNO_3 [5].

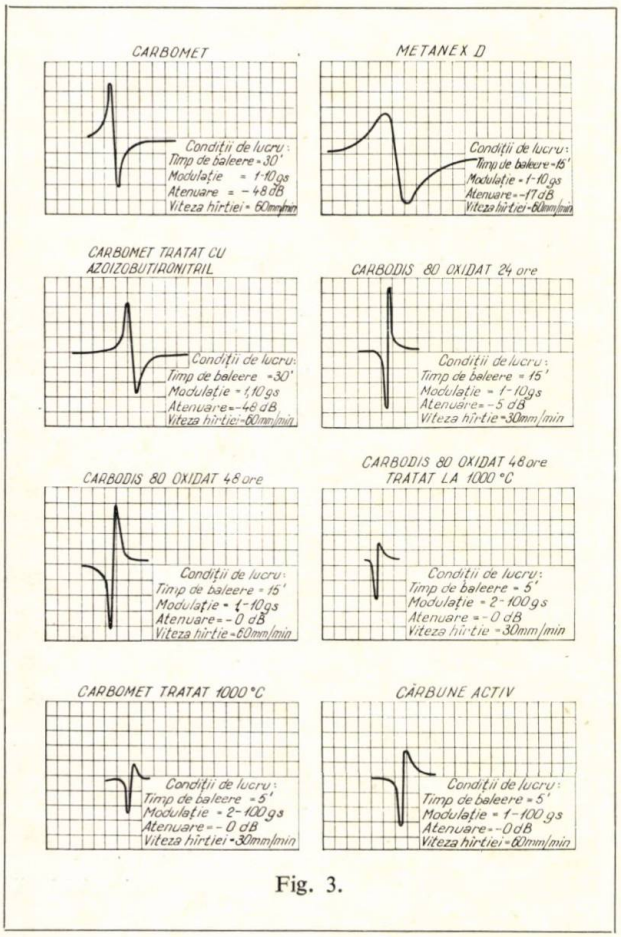


Fig. 3.

redusă. Faptul că susceptibilitatea paramagnetică inițială reacționează la tratamente termice în mod diferit de cea creată prin oxidare îi conduce la concluzia că centrii paramagnetici nou creați în urma procesului de oxidare sînt de un tip nou, diferiți de cei inițiali ca natură și origine.

Prezentarea rezultatelor experimentale și discuții

S-a studiat rezonanța electronică de spin pe următoarele produse indigene de negru de fum:

— Carbomet (MPC);
— Carbodis 100 (ISAF);
— Carbodis 80 (HAF);
— Carbodis 50 (FEF);
— Metanex D (SRF).

Ca produs etalon s-a studiat o mostră de Philblack O (HAF — S.U.A.).

Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrometru JES-3B. S-a lucrat în banda x a frecvențelor de aproximativ 9 500 MHz. Intensitatea cîmpului magnetic a variat în jur de 3 300 Gs. Măsurătorile pentru determinarea parametrilor R.E.S. au fost efectuate la temperatura camerei.

În acest studiu s-au urmărit două probleme principale:

— determinarea parametrilor R.E.S. ai produselor comerciale de negru de fum românesc, cu posibilitatea corelării acestora cu celelalte proprietăți fizico-chimice;

— obținerea unor informații suplimentare cu privire la originea centrilor paramagnetici.

În acest scop au fost examinate prin metoda R.E.S. eșantioane de negru de fum tratate după cum urmează:

— degazate la 150 și la 200°C;
— tratate cu radicali liberi, rezultați prin descompunerea termică a azoizobutironitrilului și a peroxidului de benzoil;
— oxidate cu acid azotic concentrat timp de 6, de 24 și de 48 de ore;
— tratate termic la 600, la 1 000 și la 1 500°C.

Spectrele caracteristice ale unor probe reprezentative și condițiile specifice de lucru sînt redate în figura 3.

Valorile parametrilor R.E.S. obținuți sînt redate în mod sintetic în tabela 2.

Factorul de despicare spectroscopică g s-a calculat folosind condiția de rezonanță $H\nu = g\,\beta\,Ho$, pe baza următoarei formule uzuale:

$$g = 7{,}14515 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\nu\ (Hz)}{Ho\ (Gs)}.$$

Concentrația de spini a fost calculată prin comparație, folosind ca etalon DPPH (difenil-α-picrilhidrazin) și utilizînd expresia:

$$N_x = \frac{A_x}{A_e} \cdot N_e,$$

în care:

$A = (\Delta H)^2_{\cdot} \Delta I$;

N_e — concentrația de spini a probei-etalon.

Forma curbelor s-a determinat cu metoda momentelor, conform căreia:

$$\frac{M_4}{(M_2)^2} \approx 3, \text{ pentru linia gaussiană,}$$

și:

$$\frac{M_4}{(M_2)^2} \approx 7, \text{ pentru linia lorentziană.}$$

M_2 și M_4 fiind momentul de ordinul al doilea, respectiv momentul de ordinul al patrulea al curbei de rezonanță, care se calculează:

$$M_2 = \frac{|H_j - H_{j-1}|}{3A} \cdot \sum_{j=1}^{m} |H_j - H_0|^3 \cdot Y_{j'},$$

$$M_4 = \frac{|H_j - H_{j-1}|}{5A} \cdot \sum_{j=1}^{m} |H_j - H_0|^5 \cdot Y_{j'},$$

unde:

$$A = |H_j - H_{j-1}| \cdot \sum_{j=1}^{m} |H_j - H_0|\, Y_{j'},$$

$Y\,j'$ este amplitudinea curbei derivate, corespunzătoare cîmpului magnetic Hj, iar m este numărul total de intervale $|H_j - H_{j-1}|$ (fig. 4).

Timpul de relaxare spin-spin T_2 a fost calculat cu formula:

$$T_2 = \frac{1{,}3131}{g \cdot \Delta H} \cdot 10^{-7}. \text{ (s)}$$

Tabela 2

REZULTATELE R.E.S. OBȚINUTE

Nr. crt.	Denumirea produsului	g (f landé)					ΔH				Concentrația spini/g			T_2, s	$\frac{M_4}{(M_2)^2}$		Obs.
		nedegazat	degazat la 150°C			degazat la 200°C	degazat la 150°C			degazat la 200°	degazat la 150°C				nedegazat	degazat	
			netratat	tratat cu AIBN	tratat cu P.O.B.		netratat	tratat cu AIBN	tratat cu P.O.B.		netratat	tratat cu AIBN	tratat cu P.O.B.				
1	Carbomet (MPC)	2,0024	2,0028	2,0023	2,0024	2,0037	1,43	1,15	1,56	5,62	$1,07 \cdot 10^{20}$	$0,439 \cdot 10^{20}$	$0,624 \cdot 10^{20}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$	3,90	4,83	
2	Carbodis 100 (ISAF)	1,9986	—	2,0035	—	—	—	—	1,82	—	—	—	—	—	—	—	
3	Carbodis 80 (HAF)	2,0022	1,98992	—	—	2,05973	90,72	—	—	—	$0,79 \cdot 10^{19}$	—	—	—	—	—	
4	Philblack O (HAF, SUA)	—	1,98349	—	—	—	51,84	—	—	—	$0,276 \cdot 0^{19}$	—	—	$0,12 \cdot 10^{-8}$	—	—	
5	Carbodis 50 (FEF)	1,98514	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	Metanex O (SRF)	2,0027	2,0020	2,0023	2,0024	1,9993	8,88	9,14	12,01	37,56	$1,576 \cdot 10^{20}$	$0,735 \cdot 10^{20}$	$1,287 \cdot 10^{20}$	$0,77 \cdot 10^{-8}$	3,10	3,36	
7	Carbodis 80/A	2,00064	2,00054	—	—	—	2,6	—	—	—	$0,5 \cdot 10^{17}$	—	—	$2,6 \cdot 10^{-8}$	3,15	3,41	Oxid 6 ore
8	Carbodis 80/B	2,00064	2,00064	—	—	—	2,21	—	—	—	$1,06 \cdot 10^{18}$	—	—	$2,9 \cdot 10^{-8}$	4,12	4,42	Oxid 24 ore
9	Carbodis 80/C	2,00064	2,00064	—	—	—	2,405	—	—	—	$1,53 \cdot 10^{18}$	—	—	$2,7 \cdot 10^{-8}$	3,72	4,73	Oxid 48 ore
10	Carbodis 80/D	—	2,00064	—	—	—	—	—	—	—	$0,575 \cdot 10^{18}$	—	—	—	—	—	Oxid 36 ore
11	Carbomet la 600°C	—	2,00064	—	—	—	—	—	—	—	$0,68 \cdot 10^{20}$	—	—	$0,74 \cdot 10^{-9}$	—	—	
12	Carbomet la 1 000°C	—	1,99349	—	—	—	—	—	—	—	$0,97 \cdot 10^{18}$	—	—	—	—	—	A/B = 2,2
13	Carbomet la 1 500°C	—	2,00064	—	—	—	—	—	—	—	$0,76 \cdot 10^{18}$	—	—	—	—	—	
14	Carbodis 80C/1 000°C	—	1,99849	—	—	—	26,8	—	—	—	$1,15 \cdot 10^{18}$	—	—	—	—	—	A/B = 2,1
15	Carbodis 80C/1 500°C	—	1,99349	—	—	—	14,58	—	—	—	$0,26 \cdot 10^{18}$	—	—	—	—	—	
16	Cărbune activ	—	1,99349	—	—	—	8,79	—	—	—	$0,82 \cdot 10^{16}$	—	—	—	—	—	A/B = 2,1

Din rezultatele obținute rezultă că:

— Factorul g variază în jurul lui 2,0023, valoare corespunzătoare electronului liber.

— Fiecare tip de negru de fum dă o linie R.E.S. cu o anumită lărgime (ΔH), caracteristică tipului de negru de fum respectiv. Astfel, valoarea ΔH a negrului de fum Carbomet variază între 1,5 și 5,3 gauss, cea a negrului de fum Carbodis 80 între 50 și 90 gauss și a negrului de fum Metanex D, între 9 și 38 gauss, în funcție de felul preparării probei.

— Oxidarea reduce sensibil valoarea ΔH. Astfel, în cazul negrului de fum Carbodis 80, ΔH scade prin oxidare de la 90 la 2,4—2,6 gauss. Acest fenomen de îngustare a liniei R.E.S. poate fi explicat prin reducerea interacțiunii spin-spin dintre centrii paramagnetici. Această reducere se datorează reacției oxigenului cu centrii paramagnetici, reacție care duce, în final, la formarea unor funcțiuni organice cu conținut de oxigen pe suprafața negrului de fum și determină astfel anihilarea numărului respectiv de centri paramagnetici. În sensul acesta se explică reducerea concentrației de spin prin oxidare, față de concentrația de spini inițială a produsului, așa cum rezultă din tabela 2. Creșterea ușoară a numărului de spini în timpul reacției de oxidare se explică prin formarea radicalilor liberi pe suprafața negrului de fum, paralel cu formarea funcțiunilor organice. Se poate presupune că acest fenomen este determinant și pentru lărgimea liniei produselor comerciale. Reacțiile de oxidare pe suprafața carbonului dispers, ce duc la formarea funcțiunilor organice în timpul procesului de formare a particulelor în spațiul de reacție, atacă structura carbonică a negrului de fum în centrii paramagnetici.

— Examinarea probelor de negru de fum tratate cu radicali izobutironitrilici și peroxid benzoilici

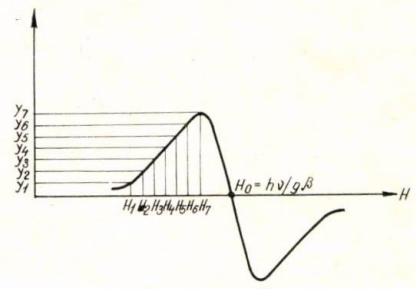


Fig. 4.

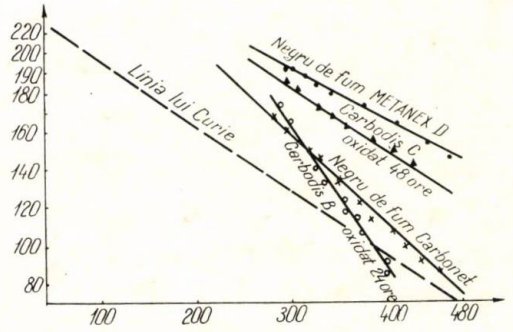


Fig. 5. Variația intensității semnalului R.E.S. în °K în funcție de temperatură.

duce la concluzia că o parte a semnalului R.E.S. înregistrat, se datorește electronilor neîmperecheați ai radicalilor liberi de pe suprafața negrului de fum, care, prin reacția cu radicalii mai sus arătați, pierd caracterul paramagnetic.

— Din valorile raportului $\frac{M_4}{(M_2)^2}$, care caracterizează forma unei linii R.E.S., se deduce că forma curbelor obținute are caracter convolutiv; la probele nedegazate, forma liniei este aproximativ gaussiană. Degazîndu-le, se obțin curbe caracterizate de valori mai mari ale raportului $\frac{M_4}{(M_2)^2}$, ceea ce indică o trecere înspre forma lorentziană. Fenomenul își găsește următoarea explicație: Gazele paramagnetice (O_2, CO) adsorbite pe suprafața negrului de fum influențează interacțiunea spin-spin prin aceea că fiecare spin este situat într-un cîmp magnetic diferit de spinii vecini. În aceste condiții, proba este neomogenă din punct de vedere magnetic și linia R.E.S. are forma unei curbe Gauss. Prin degazarea probei, se elimină aceste neomogenități și forma liniei tinde spre cea lorentziană.

— Timpul de relaxare spin-spin (T_2), calculat din lărgimea liniei, este de ordinul 10^{-8} s și corespunde datelor indicate de literatura de specialitate pentru tipuri similare de cărbune [7].

În urma tratării probelor de negru de fum la 600, la 1 000 și la 1 500°C se observă, că valoarea factorului g se micșorează o dată cu creșterea temperaturii, iar lărgimea liniei prezintă o creștere esențială. Fenomenul s-ar putea explica prin mărirea interacțiunilor spin-spin și spin-rețea. Literatura [8] indică la o temperatură de peste 600°C, pentru cărbuni activi, o scădere pronunțată a timpilor de relaxare T_1 și T_2, care în acest domeniu de temperatură variază în mod egal.

— În urma tratamentului termic se constată o reducere sensibilă a concentrației de spini, fapt ce poate fi explicat prin creșterea cristaliților, respectiv a componentei cristalin — grafitice a particulei de negru de fum. În urma tratamentelor termice de peste 1 000°C se observă apariția unor curbe R.E.S. asimetrice cu raport $A/B > 2$ foarte apropiat de cel al cărbunelui activ. Autorul a studiat variația intensității semnalului R.E.S. în funcție de temperatură la patru probe diferite de negru de fum, constatînd o scădere aproximativ liniară a intensității semnalului.

S-a constatat că variația intensității semnalului urmează cu o anumită aproximație — atît în cazurile probelor comerciale, cît și ale celor oxidate — legea lui Curie, fapt ce indică că la semnalul de rezonanță contribuie, în afară de spinii sistemului carbonic, și spinii radicalilor liberi de pe suprafața negrului de fum. În figura 5 se prezintă variația intensității semnalului în funcție de temperatură pe probele de negru de fum cercetate.

Concluzii

1. Centrii paramagnetici detectați prin R.E.S. pe eșantioane de negru de fum își au originea atît în electronii neîmperecheați mobili din interiorul structurii carbonice a negrului de fum, cît și în radicalii

liberi de pe suprafaţa negrului de fum, acceptori ai radicalilor izobutironitrilici şi peroxid benzoilici, obţinuţi prin descompunere termică în soluţie.

2. Fiecare tip de negru de fum se caracterizează printr-o linie R.E.S. de o anumită lărgime. Prin oxidare, ΔH scade brusc, fapt ce se consideră a fi datorat reacţiei oxigenului cu atomii de carbon, cu formarea grupărlor oxigenate. Atacul oxidativ pare a avea loc pe centrii paramagnetici, care condiţionează reducerea numărului de centrii paramagnetici prin formarea funcţiunilor organice pe suprafaţa negrului de fum.

Acest atac oxidativ al centrilor paramagnetici are loc probabil şi în timpul procesului de formare a particulelor de negru de fum, din partea oxigenului atmosferic introdus în proces, care condiţionează interacţiunea spin-spin dintre centrii paramagnetici şi astfel şi valoarea lărgimii liniei R.E.S. a negrului de fum.

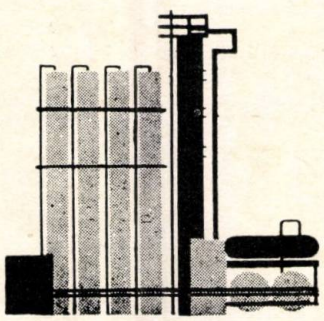
3. Tratamentul termic al negrului de fum duce la reducerea concentraţiei de spini şi la o linie R.E.S. asimetrică, apropiată de cea a cărbunelui activ. Reducerea concentraţiei de spini se explică prin creşterea componentului cristalin grafitic în interiorul particulei de negru de fum.

4. Variaţia intensităţii semnalului R.E.S. în funcţie de temperatură urmează cu suficientă aproximaţie legea lui Curie, fapt ce confirmă contribuţia radicalilor liberi de pe suprafaţa negrului de fum la semnalul R.E.S.

Bibliografie

1. Collins, R. L., Bell, M. B. şi Kraus, G. În: Rubber World, 1958, p. 139, 219.
2. Spakman, J. W. În: Chem. and Ind., 1961, p. 1 532 şi Rev. générale du Caoutchouc, **41**, nr. 3, 1964, p. 417.
3. Garifjanov, N. S., Ilyasov, A. V. şi Rizhmanov, M. În: Zhur — Teekh., **31**, 1961, p. 694.
4. Araki, K. Otsubov, T. În: Nippon gomma Kyokaishi, **34**, 1961, p. 616.
5. Charlier, A. şi Taglang, P. În: J. Chim. Phys. **63**, nr. 4, 1966, p. 572.
6. Donnet, J. B. În: Rev. Gen. du Caoutchouc, **41**, nr. 3, 1964, p. 429 şi Buletin Soc. Chim., 1960, p. 1 609.
7. Ursu, I., Grecu, V., Barbu, I. The Study of ESR Signal of active chars in oxigen atmosphere. I.F.A., 1965.
8. Ursu, I., R.E.S., E. Acad. R.S.R., 1965, p. 220.
9. Pacault, A., Uebersfeld, J. Les Carbonnes, vol. I, p. 314.

▲ ▲ ▲



BREVETE

Brevet nr. 52095

Înregistrat: 10.X.1967 Cl.: 12 m, 5/02
Publicat: 20. II. 1970 C.I.B. C 01 f
Titular: Uzinele de produse sodice UPSOM—Ocna Mureş, Judeţul Alba C.Z.U.: 661.846.22
Autori: prof. dr. chim. **Candin Liteanu**, dr. chim. **Constantin Dumitru Cormoş**, chim. **Ladislau Ludovic Szekély**, ing. **Aurel Lazăr**

Titlul: **Procedeu de obţinere a oxidului de magneziu cu conţinut de SiO_2 sub 0,1%**

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a oxidului de magneziu cu conţinut de SiO_2 sub 0,1%, prin separarea carbonatului bazic de magneziu de silicea din soluţiile de bicarbonat de magneziu, care rezultă prin tratarea laptelui de dolomită calcinată cu bioxid de carbon.
Este cunoscută proprietatea carbonatului bazic de magneziu de a colecta la cald acidul silicic coloidal, prezent în soluţia de bicarbonat de magneziu, ducînd astfel la un produs impurificat cu silice.
Pentru a obţine un oxid de magneziu cu conţinut mai scăzut în silice, se foloseşte ca materie primă o dolomită mai săracă în silicaţi, care este însă mai puţin răspîndită.
Invenţia prezentată înlătură aceste dezavantaje, deoarece, în scopul evitării colectării acidului silicic coloidal prezent în soluţie, se adaugă acesteia oxid de magneziu într-o anumită proporţie faţă de MgO existent în soluţie. Precipitarea se realizează la o temperatură sub 25°C, menţinînd precipitatul în suspensie prin agitare.
Prin aplicarea procedeului se asigură reducerea conţinutului de SiO_2 sub 0,1% în oxidul de magneziu precipitat în prima etapă, la un randament de precipitare de minimum 83—86%, rezultînd totodată un precipitat granulos, uşor filtrabil, restul oxidului de magneziu precipitat în a doua etapă, pînă la un randament de 95—97%, putînd fi valorificat.

Brevet nr. 52043

Înregistrat: 10.VI.1970 Cl.: 22 f, 7
Publicat: 07.I.1970 C.I.B.: C 09 c
Titular: Uzina „AZUR"-Timişoara C.Z.U.: 667.622
Autori: ing. Nicolae Guşatu, chim. Justin Rogoz, ing. Gelu Stănescu, chim. Virgil Geţia

Titlul: **Procedeu pentru obţinerea pigmenţilor de oxid roşu de fier**

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea pigmenţilor de oxid roşu de fier, prin tratarea nămolului de fier obţinut la reducerea nitroderivaţilor organici cu fier.
Procedeul realizează obţinerea pigmenţilor de oxid roşu de fier, prin încălzirea nămolului de fier de la reducerea nitroderivaţilor organici în autoclavă, la temperatura de 200—250°C, după care se amestecă cu acid sulfuric 35% concentraţie şi se încălzeşte din nou la 200—250°C.
Procedeul prezintă următoarele avantaje:
— se poate obţine pigment de oxid roşu de fier, de culoare roşie deschisă, fără a aduce modificări procedeului de reducere;
— acidul sulfuric folosit se recuperează în întregime sub formă de sulfat feros, fapt care duce la o rentabilitate mare a procedeului;
— efortul energetic este mai mic decît în procedeele clasice de obţinere a oxidului roşu de fier, prin calcinarea din sulfat feros sau din oxid galben de fier, folosindu-se temperaturi mai scăzute.

Brevet nr. 51916

Înregistrat: 03.IV.1967 Cl.: 22 f, 14
Publicat: 05.XII.1969 C.I.B.: C 09 c
Titular: Institutul „CHIMIGAZ"-Mediaş C.Z.U.: 661.666.4
Autori: ing. Nicolae Merzanov, ing. Vasile Duma

Titlul: **Procedeu pentru obţinerea negrului de fum**

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea unor tipuri de negru de fum puternic structurat, prin cracarea şi piroliza unor hidrocarburi lichide, într-un cuptor de reacţie cilindric, căptuşit cu material termorezistent.
Se cunosc procedee de preparare a negrului de fum prin piroliza unor hidrocarburi lichide într-un cuptor de reacţie cilindric, căptuşit cu material termorezistent, aducţia de aer făcîndu-se frontal prin nişte orificii, avînd axa paralelă cu axa cuptorului, iar hidrocarbura fiind injectată cu ajutorul unui gaz combustibil cu viteza de 105—330 m/s. Aceste procedee prezintă dezavantaje prin faptul că atomizarea materiei prime, cu ajutorul unui-gaz, produce zone puternic turbulente, ceea ce determină obţinerea unui negru de fum mai puţin structurat, precum şi prin faptul că se impune şi utilizarea unui gaz combustibil.
Noul procedeu elimină aceste dezavantaje, prin aceea că realizează un negru de fum puternic structurat, prin injectarea unor hidrocarburi lichide la presiunea de 20—40 kgf/cm², aerul fiind introdus în cuptorul de reacţie prin orificii de dimensiuni inegale, astfel distribuite, încît debitul introdus în jumătatea inferioară a cuptorului să fie de cel puţin 60% din debitul total şi să atingă un regim hidrodinamic corespunzător cifrei Reynolds, în limitele 25 000—45 000.
Conform invenţiei, într-un cuptor orizontal, de formă cilindrică, avînd lungimea egală cu 3—4,5, diametru, se injectează un amestec de produse lichide petroliere şi cocsochimice, cu un debit orar de 260 l. Raportul aer/materii prime este de 2 m³/l.
Procedeul prezintă avantaje prin aceea că se pot obţine tipuri de negru de fum puternic structurate, cu domenii largi de suprafeţe specifice.

Brevet nr. 52047

Înregistrat: 6.XII.1967 Cl: 12 q, 6/01
Publicat: 17.XI.1969 C.I.B.: CO 7 c
Titular: Fabrica de medicamente „TERAPIA"-Cluj C.Z.U.: 547.416
Autor: ing. Elena Bălă

Titlul: **Procedeu de preparare a diclorhidratului de histamină**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a diclorhidratului de cistamină, pornind de la acid-2-aminoetiltiosulfuric.
Procedeele cunoscute de preparare a diclorhidratului de cistamină folosesc hidroliza oxidativă în mediu alcalin a acidului 2-aminoetiltiosulfuric.
Dezavantajul acestor procedee constă în aceea că, în mediu alcalin, se formează produşi de degradare care duc la un produs de reacţie neunitar şi la randamente scăzute.
Procedeul care constituie obiectul invenţiei realizează sinteza diclorhidratului de cistamină prin hidroliza în mediu acid a acidului 2-aminoetiltiosulfuric şi prin oxidare cu aer, la temperatura de 110°C. Separarea cistaminei se face prin extracţie cu solvenţi organici din soluţie apoasă alcalină.
Procedeul prezintă avantajul obţinerii unor randamente superioare (93%) la conversii ridicate, nefiind necesare operaţii de recristalizare.

▲ ▲ ▲

T. D. Ionescu şi I. Gh. Constantinescu

STUDIUL SOLUBILIZĂRII ŞI LEVIGĂRII COMPONENŢILOR NUTRITIVI DIN ÎNGRĂŞĂMINTE

Asimilarea de către plante a substanţelor nutritive dintr-un îngrăşămînt administrat în sol, presupune trecerea acestora din forma de administrare, în soluţia nutritivă a solului.

În cazul îngrăşămintelor cu azot sau cu potasiu uşor solubile (azotat de amoniu, uree, clorură de potasiu), această trecere se face printr-un proces de solubilizare. Faptul că trecerea se face rapid, în cantităţi mici de soluţie dizolvîndu-se cantităţi mari de săruri, duce la apariţia unor pierderi în substanţă activă datorită proceselor de levigare, pierderi care în unele cazuri pot ajunge pînă la 40% din substanţă activă.

În cazul solurilor cu capacitate mare de schimb (conţinut ridicat în argile), există posibilitatea fixării acestor elemente prin procese de schimb ionic şi menţinerea lor la dispoziţia plantelor. În acest caz, pierderile în substanţă activă sînt mici (sub 10%), procesele de levigare neputînd influenţa sensibil procesul de nutriţie a plantelor.

În cazul în care solurile au o capacitate mică de schimb (solurile nisipoase), procesele de levigare se manifestă mai intens, substanţele nutritive neputînd fi valorificate de plante decît în cantităţi reduse.

Se poate aprecia că în procesele de nutriţie a plantelor, în afara conţinutului în elemente nutritive, a formei de administrare, un rol deosebit îl au şi procesele de levigare a acestora.

În cazul utilizării îngrăşămintelor cu azot şi cu potasiu uşor solubile pe soluri nisipoase, pentru a contribui eficient la dezvoltarea plantelor, ţinînd seamă de pierderile care au loc prin levigare, trebuie să fie administrate în cantităţi cu circa 30—40% mai mari decît dozele normale utilizate pe soluri argiloase. Dar şi această sporire a cantităţii de îngrăşămînt are un efect relativ, care este direct influenţat de cantitatea de precipitaţii din zona respectivă. Astfel, dacă regimul de precipitaţii este normal în medie 500 l/m^2/an), administrarea cantităţilor sporite îşi poate atinge scopul. În cazul în care cantitatea de precipitaţii este mai mare (ani ploioşi cu precipitaţii de peste 1 000 l/m^2/an), nici dozele sporite de îngrăşăminte nu pot asigura necesarul de elemente nutritive în sol, iar în cazul în care cantitatea de precipitaţii este prea mică (ani secetoşi) se constată o dezvoltare anormală a plantelor datorită proceselor secundare care apar la excesul de substanţe nutritive ce se creează în sol. De asemenea, se pot produce pierderi însemnate dacă imediat după administrarea îngrăşămintelor în sol au loc precipitaţii abundente şi de lungă durată.

În cazul utilizării îngrăşămintelor clasice, pînă în prezent nu s-au putut găsi soluţii eficace pentru prevenirea pierderilor de elemente nutritive prin levigare.

Rezultate satisfăcătoare în acest sens s-au obţinut cu îngrăşămintele ionitice. Spre deosebire de îngrăşămintele solubile, îngrăşămintele ionitice de tipul R — X; R — Y; R — XY (în care R este suportul mineral; X — ioni de amoniu; Y — ioni de potasiu) rămîn un timp mai îndelungat în zona de administrare (H_T), şi în acest caz viteza de migrare (V_T) a elementelor nutritive nu va fi sensibil mai mare decît viteza de asimilare (V_2) a elementelor nutritive de către rădăcinile plantelor (fig. 1).

Eficienţa acestor îngrăşăminte se manifestă pregnant, în special, la solurile nisipoase, contribuind la mărirea capacităţii de schimb a acestora şi, implicit, la micşorarea efectelor care decurg în urma proceselor de levigare.

În studiile de laborator s-a urmărit stabilirea gradului de solubilizare a elementelor nutritive din diferite tipuri de îngrăşăminte, regimul de levigare, iar pe baza acestora şi a datelor din literatură s-a preconizat un model matematic care să permită analizarea şi cunoaşterea cu destulă exactitate a dinamicii proceselor care urmează să aibă loc în sistemul îngrăşămînt — sol — plantă. Aceasta va putea permite stabilirea tipului de îngrăşămînt, a caracteristicilor pe care acesta trebuie să le aibă, a dozelor ce trebuie administrate pentru un anumit sol şi o cultură dată.

Determinări experimentale

În lucrările de laborator s-au folosit atît îngrăşăminte clasice, cît şi îngrăşăminte ionitice sintetizate în laborator. Compoziţia îngrăşămintelor ionitice

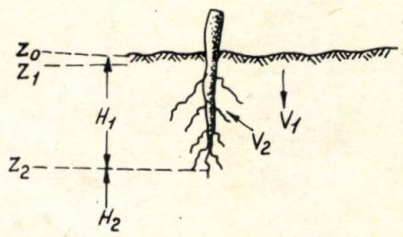


Fig. 1. Schema de migrare în sol a elementelor nutritive la administrarea îngrăşămintelor.

Tabela 1

Tipul îngrășămîntului	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	N_2
	%	%	%	%	%	%	%	%
Îngrășămînt bento-amoniacal	50	0,4	25	2,2	0,1	0,9	0,3	11
Îngrășămînt bento-potasic	50	0,4	25	5,4	0,2	0,7	6,9	—
Îngrășămînt glauco-amoniacal	48	21	8	—	1,5	3	5,3	3
Îngrășămînt glauco-potasic	48	21	8	—	1,5	3	8,3	—
Îngrășămînt NH_4-vermiculit	33	3,5	10	1	—	21	0,9	9,3
Îngrășămînt K-vermiculit	33	5,5	11	1	—	21	6,3	—

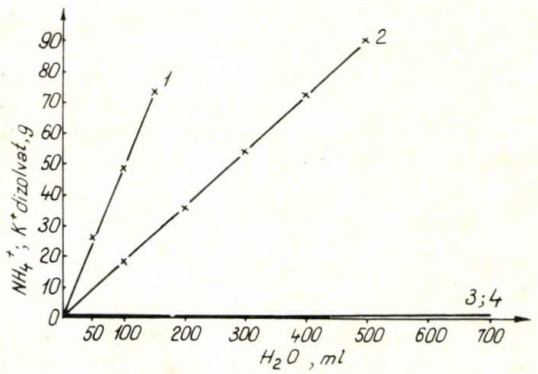


Fig. 2. Solubilitatea în apă a îngrășămintelor:
1 — NO_3NH_4; *2* — KCl; *3* — îngrășămînt ionitic amoniacal, *4* — îngrășămînt ionitic potasic.

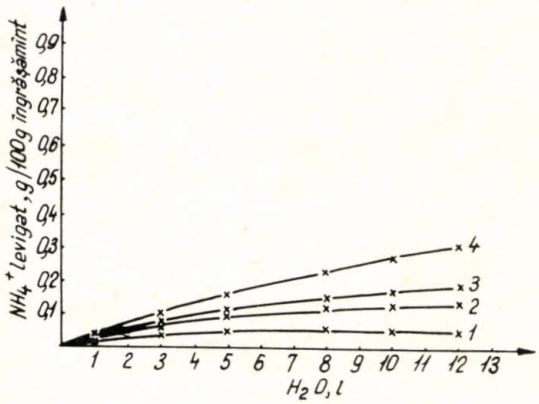


Fig. 3. Levigarea ionilor de amoniu cu apă:
1 — îngrășămînt glauco-amoniacal; *2* — îngrășămînt bento-amoniacal; *3* — îngrășămînt NH_4-vermiculit; *4* — îngrășămînt carbo-amoniacal.

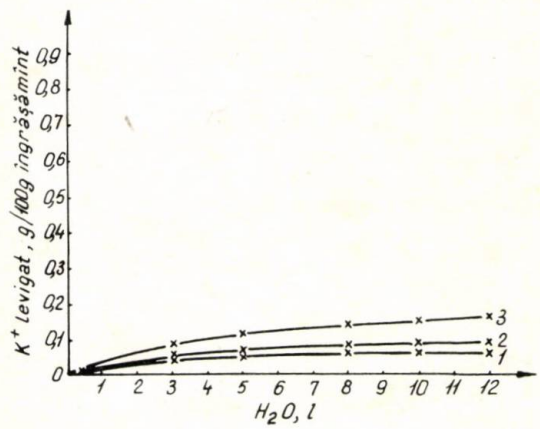


Fig. 4. Levigarea ionilor de potasiu cu apa:
1 — îngrășămînt bento-potasic; *2* — îngrășămînt *K*-vermiculit; *3* — îngrășămînt glauco-potasic.

utilizate este redată în tabela 1. Îngrășămîntul carbo-amoniacal (pe bază de turbă) are compoziția: C—55%, H_2 — 5,5%, O_2 — 33%, N_2 — 6%, P_2O_5 — 0,8%, K — 0,7%.

Rezistența mecanică a îngrășămintelor utilizate este cuprinsă între 800 și 1 000 g/cm²*. Higroscopicitatea este, de asemenea, în limite care nu permite apariția proceselor de aglomerare. Granulația variază de la 0,5 la 2 mm.

Urmărindu-se solubilitatea în apă a îngrășămintelor, s-a constatat că față de solubilitatea mare a ionilor nutritivi din formele clasice, ionii nutritivi fixați în îngrășămintele ionitice sînt puțin solubili (fig. 2).

Studiindu-se procesul de levigare în cazul îngrășămintelor ionitice amoniacale (debitul volumetric al apei folosit în determinări 2,5 cm³/cm²/min comparabil cu debitul volumetric mediu din sol de 3 cm³/cm². min), s-a constatat că o cantitate foarte mică de elemente nutritive trece din îngrășămînt în apa de levigare (fig. 3).

În cazul îngrășămintelor ionitice potasice, cantitatea de elemente nutritive care trece în apa de levigare este și mai mică (fig. 4).

Punerea în libertate a elementelor nutritive din îngrășămintele ionitice făcîndu-se în cadrul unui proces de schimb ionic, în experimentări s-a urmărit, de asemenea, și desfășurarea procesului de levigare în cazul în care intervin reacțiile de schimb ionic datorită ionilor de calciu și ionilor de hidrogen eliminați de rădăcinile plantelor și care pot intra în contact cu îngrășămîntul ionitic și soluția levigantă, în condițiile din sol.

În acest scop s-au folosit soluții de acid clorhidric de concentrație 0,5 M și soluții de clorură de calciu de concentrație 0,5 M acestea fiind caracteristice condițiilor din sol.

Procesul decurge foarte încet, punerea în libertate a ionilor nutritivi realizîndu-se aproape integral după 20 de zile în cazul îngrășămintelor ionitice amoniacale (fig. 5), și după 16—18 zile în cazul îngrășămintelor ionitice potasice.

Faptul că procesul decurge atît de lent dă posibilitate plantelor să-și însușească elementele nutritive puse în libertate de îngrășămintele ionitice, în cadrul unui proces complex de schimb ionic între îngrășămînt — sol — plantă și în acest caz procesele de levigare nu mai pot duce la pierderi sesizabile de elemente nutritive.

* Exprimare convențională conform STAS 4890/58.

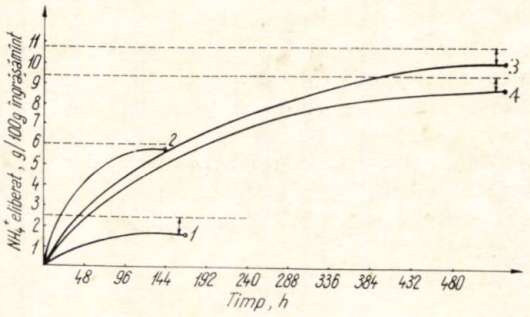


Fig. 5. Antrenarea ionilor de amoniu din forma de administrare cu soluție de clorură de calciu:

$$V = 2{,}5\ \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}$$

1 — îngrășământ glauco-amoniacal; *2* — îngrășământ carbo — amoniacal; *3* — îngrășământ NH_4-vermiculit; *4* — îngrășământ bento-amoniacal.

Pentru modelul preconizat, care să reprezinte procesele de levigare examinate, bilanțul de materiale se poate scrie ținînd seamă de reacția cunoscută:

$$C_i^{m+} + [\text{C.A.S.}]^{n-} \rightleftarrows \{C_i^{m+}\ [\text{C.A.S.}]^{n-}\}, \qquad (1)$$

unde C.A.S. este complexul adsorbant al solului.

Ecuația bilanțului ținînd seamă de: cantitatea de ioni aflată într-un volum de lichid ($C_i v \cdot \delta t$); cantitatea de ioni rămasă în soluție după procesul de schimb $\left(\left\{\left[C_i + \frac{\partial C_i}{\partial x} \cdot \mathrm{d}x\right] v \cdot \delta t\right\}\right)$; cantitatea de ioni reținută mecanic de pori $\left(\alpha \frac{\partial C_i}{\partial t} \cdot \mathrm{d}x \cdot \partial t\right)$; cantitatea de ioni fixată pe solid $\left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \cdot \mathrm{d}x \cdot \delta t\right)$; și presupunînd viteza „v" de percolare constantă, este:

$$C_i \cdot v \cdot \delta t - \left(C_i + \frac{\partial C_i}{\partial x} \cdot \mathrm{d}x\right) v \cdot \delta t - \alpha \frac{\partial C_i}{\partial t} \cdot \mathrm{d}x \cdot \delta t - \frac{\partial q_i}{\partial t} \cdot \mathrm{d}x \cdot \delta t = 0. \qquad (2)$$

sau în formă simplificată:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0, \qquad (3)$$

unde:

C_i este concentrația ionului i în soluție $\left(C_i = \frac{1}{n} \cdot M\right)$

și q_i concentrația ionului i în faza solidă.

Printr-o schimbare de variabile și considerînd reacția independentă de timp pentru o stare staționară ecuația devine:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial q_i}{\partial y} = 0. \qquad (4)$$

Satisfacerea acestei relații implică existența unei funcții:

$$\mathrm{d}F_i = q_i \mathrm{d}x - C_i \mathrm{d}y = \frac{\partial F_i}{\partial x} \cdot \mathrm{d}x + \frac{\partial F_i}{\partial y} \cdot \mathrm{d}y. \qquad (5)$$

Presupunînd că viteza de schimb ionic w este o funcție explicită de concentrațiile C_i și q_i:

$$w = \frac{\partial q_i}{\partial t} = \Phi(C_i q_i) = \Phi\left(\frac{\partial F_i}{\partial y}, \frac{\partial F_i}{\partial x}\right) \qquad (6)$$

s-a putut stabili expresia generală a ecuației diferențiale, care caracterizează procesul.

În cadrul procesului îngrășământ — sol, procesul de schimb ionic poate avea loc prin două mecanisme distincte:

1. Un mecanism de transfer, și în acest caz factorul care determină viteza procesului, este viteza de transport a ionilor prin pelicula de lichid care înconjoară micelele coloidale.

2. Un mecanism cinetic, și în acest caz factorul care determină viteza de reacție, este o reacție chimică.

În ambele cazuri ecuația diferențială liniară care exprimă procesul [determinată din (5) și (6)] este:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + K_2 \frac{\partial F_i}{\partial x} + K_1 \frac{\partial F_i}{\partial y} = 0 \qquad (7)$$

(K_1 și K_2 sînt diferiți pentru cele două mecanisme).

Printr-o schimbare de variabile, această ecuație devine:

$$\frac{\partial^2 F_i}{\partial x \cdot \partial y} + A \frac{\partial F_i}{\partial x} + B \frac{\partial F_i}{\partial y} = 0 \qquad (8)$$

și are soluția generală:

$$F(X, Y) = \mathrm{e}^{-(AX + BY)} \cdot \Psi(X, Y), \qquad (9)$$

unde:

$$A = \frac{K_2}{v} \quad \text{și} \quad B = \frac{K_1}{v}.$$

Considerînd că în sol ionul i de concentrație q_i este în echilibru cu o soluție de concentrație C_{i_0} și că solul este percolat de o soluție care conține ionii j în concentrație C_{j_0}, relațiile stoichiometrice valabile pentru acest stadiu al procesului sînt:

$$\left.\begin{aligned} q_i + q_j &= q_{i_0} \\ C_i + C_j &= C_{j_0} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Ecuația diferențială (8) se rezolvă ținînd seamă de (5), (9) și de condițiile la limită, care rezultă din (I_0):

$$\left.\begin{aligned} \Psi(X, 0) &= \mathrm{e}^{BX} \\ \Psi(0, Y) &= (1 - C_{i_0} Y)\, \mathrm{e}^{AY}. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Aplicînd transformarea lui Laplace se obțin expresiile pentru C_i și q_i:

$$\left.\begin{aligned} \frac{C_i}{C_{i_0}} &= \mathrm{e}^{-(BX + AY)} \cdot \{I_0(2\sqrt{ABXY}) + I(AY, BX)\} \\ \frac{q_i}{q_{i_0}} &= \mathrm{e}^{-(BX + AY)} \cdot (AY, BX). \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Aplicarea ecuațiilor în cazurile limită: *a)* regimul în care stratul de sol nu este saturat cu ioni i ($AY < BX$); *b)* regimul în care ionul „i" este antrenat prin levigare în stratul inferior sub cota „Ze" ($AY > BX$) duce la obținerea soluțiilor:

— pentru sol nesaturat:

$$\frac{C_i}{C_{i_0}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} e^{-(\sqrt{BX}-\sqrt{AY})^2} \cdot \frac{\left(\frac{BX}{AY}\right)^{1/4}}{\sqrt{BX}-\sqrt{AY}} \quad (13)$$

— pentru sol saturat:

$$\frac{C_i}{C_{i_0}} = 1 - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} e^{-(\sqrt{AY}-\sqrt{BX})^2} \cdot \frac{\left(\frac{BX}{AY}\right)^{1/4}}{\sqrt{AY}-\sqrt{BX}} \cdot \quad (14)$$

Rezultă o dependență a concentrației soluției din sol (C_i) măsurată la un nivel de pe suprafața solului (Z_x), de grupurile adimensionale „AY" și BX care caracterizează procesele ce au loc în sol și proprietățile acestuia.

Cunoscînd că:

$$BX = \frac{k_1 \cdot a}{v} \cdot x \qquad AY = \frac{k_2 \cdot C_{i_0}}{v} (v \cdot t - \alpha \cdot X) \quad (15)$$

și considerînd parametrii impuși, mărimile:

v — debitul volumetric mediu datorită precipitațiilor 3 cm³/cm²·min;

C_{i_0} — concentrația ionului i în soluția de la suprafața solului dependentă de concentrația îngrășământului;

α — porozitatea solului 40%;

X — coordonată generalizată ($X = S\varrho Z$);

ϱ — densitatea propriu-zisă a solului 2,55;

S — suprafața pe care se administrează îngrășământul, se constată o scădere exponențială a concentrației ionilor C_i la nivelul (Z_x) în funcție de capacitatea de schimb „a" a solului și de constantele de viteză k_1 și k_2.

Pentru o creștere a capacității de schimb a solului cu 10%, scăderea concentrației în soluția care depășește cota (Z_e) este de circa 30%.

În cazul introducerii în solurile nisipoase cu capacitate mică de schimb a unor îngrășăminte care nu afectează capacitatea de schimb a acestora, proporția de ioni care depășesc cota (Z_e) cu soluția percolantă este mult mai mare și depinde direct de debitul volumetric de levigare.

În cazul administrării unor îngrășăminte care contribuie la creșterea capacității de schimb a solului, se micșorează și cantitatea ionilor nutritivi antrenați de soluția levigantă sub nivelul (Z_e).

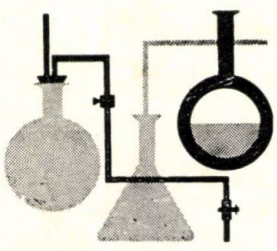
Aceste relații permit ca procesele în sistemul îngrășământ — sol — plantă să fie analizate, și pe baza acestei analize să se stabilească regimul tehnologic optim al acestui sistem. În acest mod, pierderile datorită proceselor de levigare pot fi substanțial reduse.

Concluzii

Studile de laborator au arătat că, prin folosirea îngrășămintelor ionitice, în afara faptului că se poate realiza o economie în elemente nutritive la aplicarea acestora în soluri cu capacitate mică de schimb, se poate proceda la modelarea solului în condiții determinate prin parametrii fizico-chimici. În acest caz, cu ajutorul soluțiilor obținute la analiza teoretică a sistemului îngrășământ — sol, se va putea cunoaște cu destulă exactitate dinamica proceselor ce urmează să aibă loc în acest sistem, și în acest mod se vor putea stabili dozele și caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească îngrășământul, pentru un tip de sol și o cultură dată, în afara sistemului biologic.

Bibliografie

1. Amphlet, C. B. Inorganic ion exchangers, Elsevier Publishing Co. London, 1964.
2. Constantinescu, I. În: Revista societății de fizică și chimie, nr. 9, 1969.
3. Constantinescu, I. În: Revista de horticultură, nr. 10, 1969.
4. Constantinescu, I. În: Revista de știință a solului, nr. 3, 1970.
5. Davidescu, D., Agrochimia, Ed. Agrosilvică, București, 1966.
6. Ionescu, T. și Constantinescu, I. În: Buletinul I.P.B., nr. 2, 1969.
7. Ionescu, T. și Constantinescu, I. În: Buletinul I.P.B., nr. 4, 1969.
8. Ionescu, T. și Constantinescu, I. În: Revista societății de fizică și chimie, nr. 11, 1969.
9. Kelley, W. P. Cation exchange in soils, Elvsevier Publishing Co. New York, 1949.
10. Low, P. F. În: Soil. Sci., **71**, nr. 2, 1951.
11. Low, P. F. În: Soilsci., **75**, nr. 4, 1953.
12. Nachod, C. F. În: J. Am. Chem. Soc., **67**, 1945.
13. Peterburski, A. V. Obmenoe pogloscenia v pocive usvoenie rastenii pitatelnih vescestv, Vișaia Scola, Moscova, 1959.
14. Thomas, G. Ion exchange. Theory and aplication., Ed. by winthrop research institute., New York, 1949.
15. Thomas, H. C. În: J. Chem. Phis., nr. 20, 1952.



C. Firoiu, O. Ionescu

CONTRIBUŢII LA DEPUNEREA PE CALE GALVANICĂ A ALIAJELOR Fe-Cr-Ni

Obţinerea aliajelor pe cale galvanică constituie una dintre principalele preocupări ale cercetătorilor în domeniul depunerii electrochimice a metalelor.

Realizările importante în această direcţie au fost stimulate de o serie de avantaje, dintre care se vor menţiona cîteva:

— în comparaţie cu aliajele obţinute prin procedeele metalurgice, aliajele depuse pe cale galvanică se disting printr-o gamă mai largă a unor proprietăţi, cum ar fi: compoziţia, structura, rezistenţa electrică, luciul etc.;

— unele metale cu proprietăţi anticorosive deosebite nu pot fi depuse singure din soluţii apoase, dar aliate cu alte metale acest lucru este posibil, datorită fenomenului de depolarizaţie catodică;

— deosebit de important este avantajul economic, deoarece se poate realiza înlocuirea unor piese confecţionate din materiale scumpe cu piese din materiale mai ieftine, prin simpla acoperire a acestora cu straturi relativ subţiri de aliaje anticorosive.

Aliajele ternare de Fe-Cr-Ni, depuse galvanic, fac parte din principala grupă de aliaje destinate să realizeze însemnate economii prin înlocuirea pieselor masive din aliajele Fe-Cr-Ni cu piese din oţel carbon obişnuit.

Pînă în prezent s-au obţinut aliaje de Fe-Cr-Ni cu diferite compoziţii, inclusiv compoziţia oţelului inoxidabil 18—8 din diverşi electroliţi. Principala dificultate în depunerea galvanică a acestor aliaje, de a cărei înlăturare sînt preocupaţi cercetătorii, o constituie înrăutăţirea proprietăţilor mecanice şi anticorosive pe măsură ce creşte grosimea straturilor. Datorită tensiunilor interne mari care apar în straturile groase, depunerile se fisurează şi se exfoliază.

Articolul prezintă rezultatele experimentale obţinute de autori cu un electrolit pe bază de complexon III (sarea de sodiu a acidului dietildiaminotetraacetic) cu o compoziţie îmbunătăţită faţă de cea descrisă în literatura de specialitate [11].

Partea experimentală şi interpretarea rezultatelor

Experienţele au fost efectuate cu electrolitul preparat din următoarele substanţe:

Sulfat dublu de crom şi de amoniu cu 12 H_2O	350 g/l
Sulfat de nichel cu $7H_2O$	50 g/l
Sulfat feros cu $7H_2O$	50 g/l
Acid boric	30 g/l
Glicocol	5 g/l
Complexon III	250 g/l

Stabilirea concentraţiilor sărurilor de fier, de crom şi de nichel s-a făcut în urma unor încercări preliminare, avîndu-se drept criterii în acest scop compoziţia şi aspectul aliajelor obţinute. Cantitatea mare de complexon III introdusă permite complexarea totală a ionilor de fier, de crom şi de nichel şi totodată măreşte stabilitatea în timp a electrolitului.

Modul de preparare a electrolitului necesită respectarea anumitor condiţii în ceea ce priveşte ordinea de dizolvare a substanţelor şi tratamentul termic al soluţiei.

Cunoscîndu-se influenţa deosebită pe care o joacă agitarea, în multe cazuri, asupra compoziţiei aliajelor, s-au făcut la început cîteva experienţe cu şi fără agitarea electrolitului. Din compararea datelor obţinute, a rezultat că agitarea nu modifică, practic, compoziţia aliajelor, datorită faptului că la catod se manifestă preponderent polarizaţia electrochimică. Totuşi, avînd în vedere influenţa pozitivă a agitării asupra aspectului depunerilor, toate experienţele au fost efectuate în prezenţa agitării. Dintre toate agitările încercate, rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu agitarea prin scuturarea probelor cu o frecvenţă de circa 100 scuturări/min. Acest gen de agitare îndepărtează aproape cantitativ de pe suprafaţa probelor bulele de hidrogen care rezultă în cantitate foarte mare în timpul electrolizei.

Articolul îşi propune să urmărească influenţele pe care le exercită densitatea de curent, temperatura şi *p*H-ul soluţiei asupra aspectului aliajelor, asupra compoziţiei aliajelor şi a randamentului de curent.

Pentru cercetarea aspectului au fost depuse aliaje pe plăcuţe din cupru cu suprafaţa activă de 1 cm^2. În toate cazurile s-a folosit aproximativ aceeaşi cantitate de electricitate (0,033 Ah/cm^2), care corespunde unor straturi cu grosimea de 4—5 μ. Din examinarea probelor, atît cu ochiul liber, cît şi la microscop, a rezultat că depunerile cele mai aspectuoase şi lipsite de fisuri se obţin în domeniul densităţilor medii de curent aplicate, şi anume 10—20 A/dm^2.

Compoziţia aliajelor şi randamentul de curent au fost studiate pe electrozi din platină cu suprafaţa activă de 6 cm^2. Analiza aliajelor obţinute s-a făcut cu ajutorul metodei prezentate de autori în lucrarea [17].

În toate experienţele efectuate s-a folosit, în calitate de anod, o plăcuţă de platină avînd aceeaşi suprafaţă activă cu cea a catodului. Din această cauză s-a avut grijă să se lucreze cu o cantitate mare de electrolit, astfel încît variaţia compoziţiei acestuia să fie, practic, neglijabilă.

În figurile 1, 2, 3 și 4 sînt prezentate rezultatele experimentale referitoare la influența densității de curent asupra compoziției aliajelor la două temperaturi de lucru (25 și 45°C) și la două *p*H-uri (2 și 2,5). Din examinarea acestor diagrame se constată că pentru ambele valori ale temperaturii și ale *p*H-ului, conținutul de fier trece printr-un minim, cel de crom înregistrează un maxim, iar conținutul de nichel crește proporțional cu densitatea de curent.

Temperatura are o mică influență asupra compoziției aliajelor, pentru $pH = 2$, în schimb pentru $pH = 2{,}5$ modificările de compoziție sînt sensibile mai ales pentru fier și crom.

În comparație cu temperatura, *p*H-ul electrolitului exercită o influență mai pronunțată asupra compoziției aliajelor, în special asupra conținutului de fier și crom. Se remarcă faptul că temperatura și *p*H-ul modifică în mică măsură conținutul de nichel în depunere.

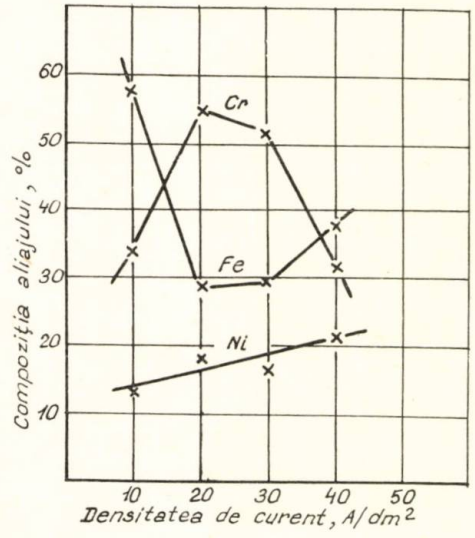


Fig. 1. Variația compoziției aliajului Fe-Cr-Ni cu densitatea de curent, pentru $t = 25°C$ și $pH = 2$.

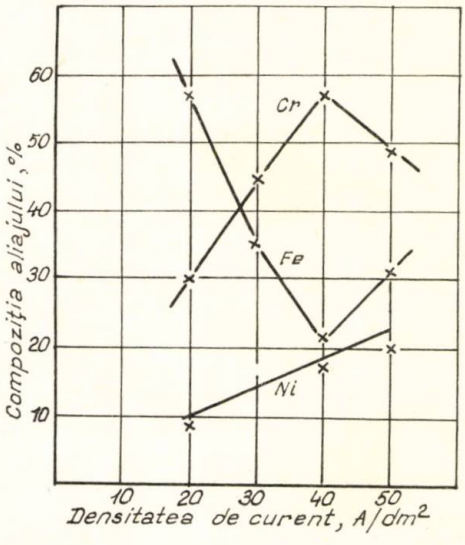


Fig. 2. Variația compoziției aliajului Fe-Cr-Ni cu densitatea de curent, pentru $t = 45°C$ și $pH = 2$.

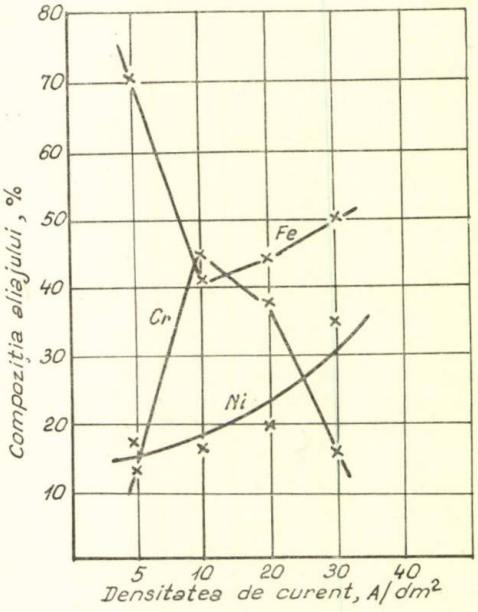


Fig. 3. Variația compoziției aliajului Fe-Cr-Ni cu densitatea de curent, pentru $t = 25°C$ și $pH = 2{,}5$.

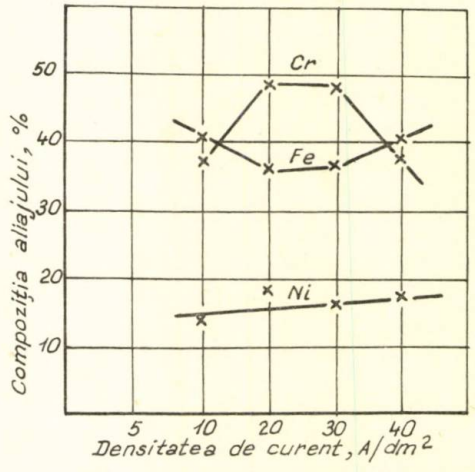


Fig. 4. Variația compoziției aliajului Fe-Cr-Ni cu densitatea de curent, pentru $t = 45°C$ și $pH = 2{,}5$.

În funcție de condițiile de lucru, compoziția aliajelor Fe-Cr-Ni variază în limitele: 20—75% Fe, 20—55% Cr și 8—20% Ni.

Diagramele din figurile 5 și 6 arată influența densității de curent asupra randamentului de curent pentru aceleași valori ale temperaturii și ale *p*H-ului.

Randamentul total de curent η s-a calculat cu relația:

$$\eta = \frac{M}{I \cdot t \cdot w}, \qquad (1)$$

în care:

M este greutatea aliajului depus, g;
I — intensitatea curentului, A;
t — timpul de depunere al aliajului, h;
w — echivalentul electrochimic al aliajului, g/Ah.

Echivalentul electrochimic w s-a calculat cu relaţia:

$$w = w_{Fe} \cdot w_{Cr} \cdot w_{Ni} (f_{Fe} \cdot w_{Cr} \cdot w_{Ni} + f_{Cr} \cdot w_{Ni} \cdot w_{Fe} + f_{Ni} \cdot w_{Fe} \cdot w_{Cr}), \ \% \quad (2)$$

în care:

w_{Fe}, w_{Cr}, w_{Ni} sînt echivalenţii electrochimici ai fierului, ai cromului şi ai nichelului, g/Ah;

f_{Fe}, f_{Cr}, f_{Ni} — conţinuturile fierului, ale cromului şi ale nichelului în aliaj, %.

Pentru o temperatură şi un pH dat, randamentul total de curent creşte în funcţie de densitatea de curent. Randamentele sînt mai mari la temperatura de 45°C decît cele obţinute la temperatura de 25°C, datorită influenţei diferite pe care o exercită temperatura asupra supratensiunii de descărcare a ionilor de hidrogen, de fier, de crom şi de nichel. Pentru aceeaşi densitate de curent şi pentru aceeaşi temperatură, se constată că randamentele de curent cresc cu pH-ul, fapt explicat prin creşterea potenţialului de descărcare al ionilor de hidrogen.

În funcţie de condiţiile de lucru, randamentul total de curent variază între 5 şi 20%.

Pentru a pune în evidenţă influenţa pe care o exercită conţinutul de complexon III asupra potenţialului catodic, au fost trasate curbele de polarizare pentru electroliţi cu 200 g/l complexon III, la care

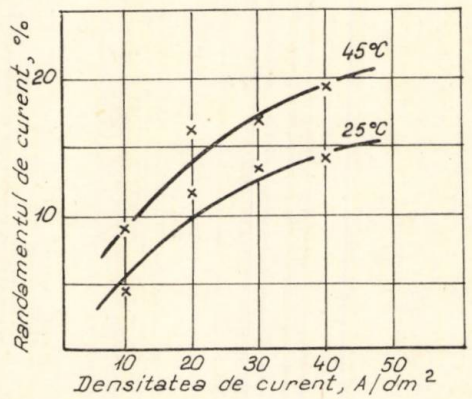


Fig. 5. Variaţia randamentului de curent cu densitatea de curent, pentru pH = 2 şi temperaturile de 25 şi 45°C.

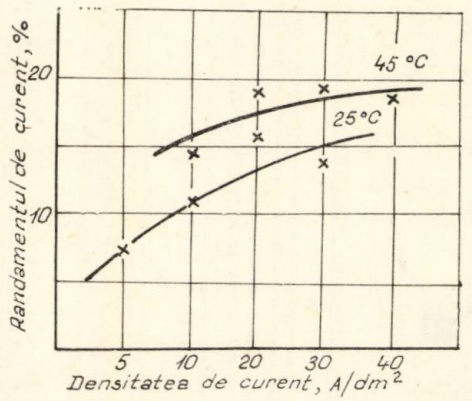


Fig. 6. Variaţia randamentului de curent cu densitatea de curent, pentru pH = 2,5 şi temperaturile de 25 şi 45°C.

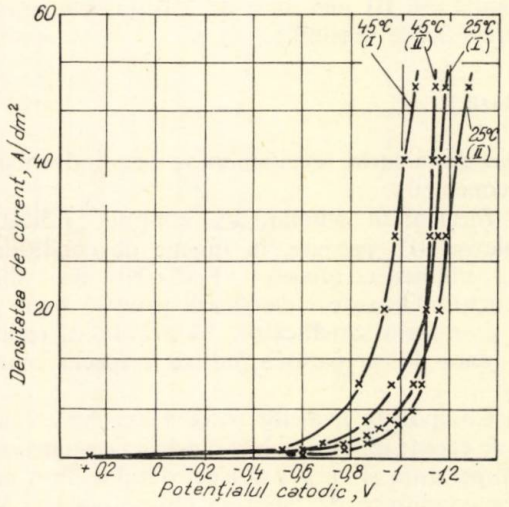


Fig. 7. Curbele de polarizare la depunerea aliajului Fe-Cr-Ni din electroliţi cu 200 g/l (I) şi 250 g/l (II) complexon III, pentru temperaturile de 25 şi 45°C.

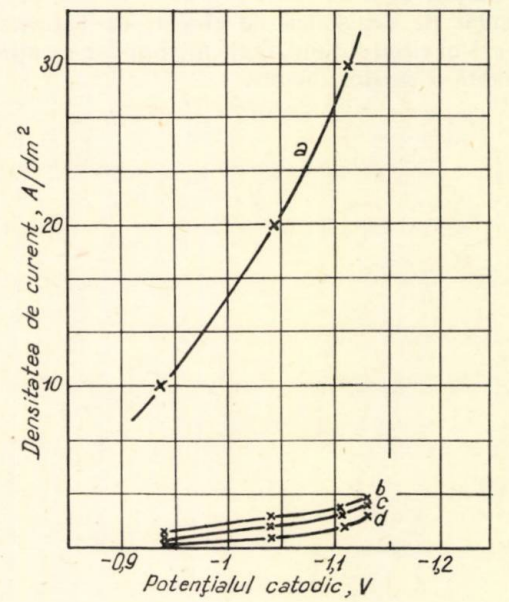


Fig. 8. Curbele parţiale şi totale la depunerea aliajului Fe-Cr-Ni din electrolitul cu 250 g/l complexon III, pentru temperatura de 45°C şi pH = 2,5:

a — curba totală de polarizare a aliajului; *b* — curba parţială de polarizare a cromului; *c* — curba parţială de polarizare a fierului; *d* — curba parţială de polarizare a nichelului.

s-au înregistrat depuneri aspectuoase (fig. 7). Se constată că folosirea complexonului deplasează mult potenţialul de descărcare spre valori mai electronegative.

Depunerile mai bune ca aspect şi stabilitatea mai mare în timp a soluţiei cu 250 g/l complexon III au concurat la alegerea acestui electrolit pentru studiul obţinerii aliajelor Fe-Cr-Ni.

Valorile puternic electronegative ale potenţialului şi pH-ul scăzut ale electrolitului explică de ce aliajele ternare de Fe-Cr-Ni se obţin cu randamente foarte mici. Diagrama din figura 8 pune şi mai bine în evidenţă cantitatea mare de electricitate consumată

la descărcarea ionilor de hidrogen. La concentrații de complexon III mai mari de 250 g/l, randamentul de curent scade sensibil.

Concluzii

Din examinarea rezultatelor se desprind următoarele concluzii:

a. Electrolitul studiat, cu conținut ridicat de complexon III, permite, în funcție de condițiile de lucru, obținerea aliajelor Fe-Cr-Ni de diferite compoziții. Ele se caracterizează printr-o bună aderență și un luciu satisfăcător. Electrolitul dă rezultate bune dacă la prepararea lui se respectă anumite condiții.

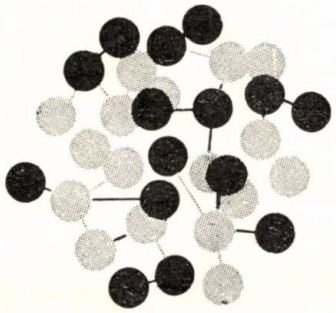
b. Compoziția aliajelor variază sensibil cu densitatea de curent aplicată și, într-o măsură ceva mai mică, cu temperatura și cu *p*H-ul electrolitului. Prin modificarea condițiilor de lucru se obține o gamă largă de aliaje, a căror compoziție variază în limitele: 20—75% Fe, 20—55% Cr și 8—20% Ni.

c. Randamentul total de curent variază, în funcție de condițiile de lucru, între 5 și 20%. El este puternic influențat de densitatea de curent, de temperatura și de *p*H-ul electrolitului, fapt care impune menținerea constantă a acestor factori.

d. Corectarea electrolitului în vederea menținerii constante a compoziției și a aspectului aliajelor devine necesară la intervale mari de lucru, ceea ce constituie un important avantaj din punct de vedere practic.

Bibliografie

1. Machu, W. În: Werkstoffe u. Korrosion **II**, nr. 5, 1960, p. 420.
2. Gogish-Klushin, Yu. V. și Gavrilova, E. F., Patent U.R.S.S. 132.474, oct. 5, 1960.
3. Kaliuznaia, P. F. și Pimenova, K. N., În: J. Prikl. Himii, 35, 1962, p. 1 057.
4. Machu, W. În: Rappt. Tech. **110**, 1962.
5. Domnikov, L. În: Metal Finishing, **62**, nr. 3, 1964, p. 61.
6. Kaliuznaia, P. F. și Pimenova, K. N. În: J. Prikl. Himii, **37**, nr. 9, 1964, p. 2 060.
7. Kvacikov, R. și Stoiceva, R. În: Mașinostroenie **13**, nr. 4, 1964, p. 27.
8. Ray, S. K. În: Res. Ind. **10**, nr. 12, 1965, p. 367.
9. Mutafciev, T. și Maniukov, N. În: Him. Ind. (Sofia), **38**, nr. 3, 1966, p. 10.
10. Takehiko, Takahashi, Kohzoh, Sugiyama, Kuniaki Hayakawa. În: J. Electrochem. Soc. Jap., **34**, nr. 3, 1966, p. 153.
11. Ray, S. K. și Banerjee, T. În: Electroplating and Metal Finishing, **20**, nr. 4, 1967, p. 109.
12. Zitner, L. A., Rotinian, A. L. și Fedotiev, N. P. În: J. Prikl. Himii, **140**, nr. 2, 1967, p. 449.
13. Saimanova, A. I., Drobanțeva, N. T. și Kolianski, P. P. În: Him. Prom. Ukr. 1, 1967, p. 55.
14. Gowri, S., Elsie, P. L. și Shenoi, B. A. În: Metal Finishing **65**, nr. 12, 1967, p. 67.
15. Saroyamma, M. și Rama, Char, T. În: Metaloberflaeche, **21**, nr. 11, 1967. p. 334.
16. Kațer, I. T., Petrova, O. A. și Vitkin, A. I. În: J. Prikl. Himii, **10**, 1968, p. 2 300.
17. Rotinian, A. L., Zitner, L. A. și Fedotiev, N. P. În: J. Prikl. Himii **41**, nr. 10, 1968, p. 2 201.
18. Firoiu, C. și Ionescu, O. În: Revista de chimie, 21, nr. 8, 1970. p. 497.



G. Deixner, Fl. Vasiliu

CONSIDERAȚII PRIVIND CONCEPTUL DE CALITATE

Legea privind asigurarea și controlul calității preconizează prin prevederile sale modificarea și îmbunătățirea atitudinii față de calitate, crearea unei opinii de masă mobilizatoare față de problemele privind calitatea, atribuirea unui conținut mai bogat conceptului de calitate.

Printre modificările structurale pe care le-a suferit societatea contemporană se numără și cele cauzate de „explozia științifică", dintre acestea privește însăși rolul științei, care a devenit forță nemijlocită de producție. Dacă în epoca Renașterii era justificată afirmația după care —în domenii, ca fizica, chimia, geologia ș.a. — tehnica a generat știința, în epoca contemporană știința merge înaintea progresului tehnic, îl conduce [1]. Știința urmează din ce în ce mai puțin tehnica, iar tehnica urmează din ce în ce mai mult știința [2]. Din forță subordonată, știința a devenit forță călăuzitoare a tehnicii [3], a progresului tehnic, a noilor procese tehnologice, dînd naștere unor noi ramuri ale producției.

Rezultatul dezvoltării tehnicii mașinilor, descoperite în secolul trecut, îl constituie creșterea uriașă a producției industriale. Într-o perioadă de 130 de ani (1820—1950), producția industrială a țărilor capitaliste a crescut de 110 ori. Două dintre cuceririle științifice care au intrat în patrimoniul secolului al XX-lea — energia atomică și automatizarea — au un rol deosebit în procesul de depășire a vechilor performanțe.

Pătrunderea furtunoasă a științei, în strînsă legătură cu tehnica, în viața productivă a societății omenești și ritmul nemaiîntîlnit al acestui progres au impus transformări de esență în însăși organizarea producției, cu toate implicațiile pe care le are un astfel de fenomen în sectoarele adiacente ale vieții sociale.

În aceste condiții are loc apariția unor specialități noi în industrie cum este și controlul de calitate al produselor, al cărui rol și importanță sînt în prezent în continuă creștere.

Dacă generația mai vîrstnică de ingineri a fost martora nașterii acestei specialități, participînd activ la dezvoltarea ei, pentru generațiile tinere, termenii legați de conceptul de calitate, deși fac parte din nomenclatura tehnică uzuală, prezintă încă suficiente elemente necunoscute. Aceasta deoarece, dacă pentru complexul tehnologic care va constitui uzina de mîine, inginerul a fost pregătit și format încă din facultate printr-un sistem organizat de cursuri, pentru specialitatea privind controlul calității produselor industriale, el pleacă de pe băncile facultății cu lacune, rămânînd să se familiarizeze în viața practică din uzină cu aceste noțiuni, simțindu-le implantate profund în viața lui profesională abia după ani de muncă.

Vasta literatură de specialitate care dezbate diversele aspecte ale acestei teme moderne, în special în articolele publicate în diversele reviste tehnice, umple un gol, fără a suplini ceea ce trebuie înțeles printr-o lucrare teoretică de bază, care să stabilească și să cuprindă exhaustiv uriașul material teoretic de fundamentare și cel experimental-aplicativ, care se cere precizat și sistematizat.

Articolul de față își propune să prezinte o schiță sumară a unor principii teoretice privind conceptul de calitate și unele aspecte tehnice legate de acestea.

O mai bună înțelegere a noțiunii de calitate reclamă oprirea atenției asupra conținutului său economic, ceea ce necesită o recapitulare scurtă a unor noțiuni de bază de economie politică, a acelora care definesc marfa și dublul ei aspect: valoarea și valoarea de întrebuințare.

Marfa este un produs al muncii, creat nu pentru uzul personal al producătorului sau al semenilor lui, ci pentru a fi schimbat cu alte produse [4]. Destinația mărfii este de a fi schimbată, dar schimbul este posibil numai cînd aceasta satisface o necesitate a omului. Marfa trebuie să fie un lucru folositor, să posede o valoare de întrebuințare. Utilitatea unui lucru este aceea care-i dă valoare de întrebuințare [5] și îi conferă rolul de marfă. Valoarea de întrebuințare a unei mărfi constă în utilitatea ei, respectiv în măsura în care satisface anumite necesități omenești. Marfa va fi definită astfel ca un produs al muncii care satisface necesitățile omului.

În măsura în care pentru realizarea mărfii, s-a consumat muncă omenească, acesteia i s-a înglobat o valoare. Marfa are, deci, o valoare numai pentru că în ea este concretizată munca omenească. Mărimea acestei valori este dată de cantitatea timpului socialmente necesar pentru producerea ei. Munca specializată a conferit mărfii o dată cu valoarea prin timpul socialmente consumat la producerea ei, și o utilitate legată de această specialitate, care-i conferă valoarea de întrebuințare. Marfa se cumpără nu pentru valoarea ei ca atare, ci pentru valoarea ei de întrebuințare. Pentru a fi realizată marfa trebuie să se verifice mai întîi ca valoare de întrebuințare și abia apoi ca valoare [6].

Calitatea stă într-un anumit raport față de valoarea de întrebuințare; noțiunile sînt vecine, deși se deosebesc.

Valoarea de întrebuințare, definită ca sumă a tuturor proprietăților unei mărfi de a satisface anumite necesități ale omului, duce la ideea că aceasta individualizează produsele în funcție de diversele

trebuinţe. Prin valoarea lor de întrebuinţare diferită, proprie, unică uneori, mărfurile se deosebesc între ele.

Calitatea se apropie, ca noţiune, de valoarea de întrebuinţare, prin aceea că şi ea este tot o sumă de proprietăţi, dar de fapt aceasta este secundar; ceea ce este esenţial, este tocmai ceea ce deosebeşte calitatea de valoarea de întrebuinţare, şi anume: în timp ce aceasta din urmă individualizează produsele între ele în funcţie de diversele trebuinţe pe care le satisfac, calitatea diferenţiază produsele de acelaşi tip în funcţie de măsura în care valoarea de întrebuinţare a fiecărui obiect în parte satisface mai bine cerinţele pentru care a fost sau este destinat.

Valoarea de întrebuinţare individualizează produsele în funcţie de diversele trebuinţe ale oamenilor, în timp ce calitatea diferenţiază produsele de acelaşi tip după numărul caracteristicilor utile pe care le posedă şi după măsura în care corespund domeniului de utilizare [7], respectiv după gradul în care valoarea de întrebuinţare răspunde mai bine necesităţilor, stabilind pe baza măsurătorilor, o ordine a calităţilor acestora.

Analizînd definiţia anunţată, ies în evidenţă şi alte aspecte ale noţiunii de calitate. Una dintre acestea duce către o înţelegere mai profundă a sensului noţiunii, deoarece calitatea se naşte determinat o dată cu marfa. Calitatea însă nu este o simplă determinare, ci o determinare internă, proprie a mărfii. Ea se manifestă prin proprietăţi. Deşi noţiunile de calitate şi de proprietate, se folosesc adesea ca echivalente, între ele există o deosebire. Proprietatea este calitatea în expresia ei exterioară, în relaţia dintre marfa dată şi alte mărfuri. Se poate ajunge să se cunoască ceva despre calitatea unei mărfi, numai după felul în care se manifestă ea în proprietăţile ei. Calitatea este aceea care însumează toate proprietăţile mărfii.

Diferenţierea care se face între proprietate şi calitate, nu înseamnă o despărţire absolută. Se pot considera drept calitate a unui produs, proprietăţile lui cele mai esenţiale, care determină toate celelalte proprietăţi.

Nu toate proprietăţile produsului se manifestă simultan. Unele sau altele dintre acestea apar în evidenţă în anumite condiţii, în funcţie de relaţiile concrete care se stabilesc între produs şi condiţia exterioară. În unele relaţii se manifestă unele proprietăţi, în alte relaţii, alte proprietăţi.

Produsul în sine ca valoare de întrebuinţare este ceea ce este datorită calităţii. Durata existenţei lui ca valoare de întrebuinţare este hotărîtă de menţinerea în timp, respectiv de existenţa calităţii lui determinate.

Sensul modern al noţiunii de calitate

Comparînd două produse identice sub aspect calitativ, confruntîndu-le calitatea, se ajunge să se măsoare gradul în care valorile caracteristicilor unuia sînt mai mici, egale sau mai mari decît valorile caracteristicilor celuilalt produs. Comparaţia, extinsă la scara industrială şi apoi transpusă în sfera relaţiilor comerciale, pune în valoare valenţele reale ale acestei noţiuni în sensul ei modern. Astfel iese la iveală caracterul dinamic şi complex al noţiunii de calitate, în condiţiile confruntării şi ale competiţiei permanente a caracteristicilor, care constituie suportul calităţii, sensul ei ca entitate, respectiv categorie economică, complex prin multitudinea şi nivelul caracteristicilor ce o determină şi dinamic prin aceea că se întrece cu tehnica şi cu exigenţa consumatorului, respectiv cu necesităţile practice.

Caracterul complex al noţiunii de calitate se distinge prin cele două direcţii de evoluţie a calităţii: extensiv şi intensiv. Extensiv, prin evoluţia în timp a numărului de caracteristici, intensiv prin îmbogăţirea în conţinut a caracteristicilor. Din procesul îmbinării acestor două fenomene, se reflectă un aspect al sensului modern al conceptului de calitate, şi anume faptul că societatea contemporană nu are nevoie numai de valori de întrebuinţare, fără a avea precizat gradul de utilitate şi de economicitate al acestora. Societatea are nevoie de valori de întrebuinţare care reprezintă expresia unui înalt nivel tehnic, prin gradul înalt de înnobilare a resurselor materiale şi de muncă, prin utilizarea întregului progres tehnico-ştiinţific contemporan.

Uneori pentru exprimarea valorii de întrebuinţare nu se mai foloseşte denumirea proprie a produsului, ci denumiri consacrate, intrate în vocabularul curent, care reprezintă mai mult decît simple valori de întrebuinţare şi evidenţiază unele calităţi specifice, bine precizate prin caracteristicile proprii faţă de altele asemănătoare. A folosi, de exemplu, termenul PERLAN este mai mult decît a spune detergent, deoarece faţă de acesta, primul este mai bogat în conţinut calitativ, şi anume într-o măsură corespunzătoare unui anumit nivel calitativ, determinat de concepţia şi de reputaţia confirmată prin calitate.

Caracterul dinamic al noţiunii de calitate este determinat de caracterul dezvoltării forţelor de producţie în condiţiile revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane.

Există în procesul interacţiunii şi al condiţionării reciproce a ştiinţei şi a tehnicii o sursă de creştere continuă a nivelului calităţii produselor. Procedeele de fabricaţie complexe, instalaţiile industriale cu caracteristici superioare şi, în general, tehnica industrială perfecţionată, duc pe de o parte, ca urmare a aplicării celor mai noi cuceriri ale ştiinţei, la realizarea unor produse cu caracteristici superioare, în timp ce, pe de altă parte, fiind deservită de către o tehnică din ce în ce mai perfecţionată, ştiinţa face progrese noi şi mari. Această interacţiune dinamică a factorilor majori şi decisivi ai dezvoltării economice determină progresul continuu al calităţii.

În centrul acestui proces apare şi un aspect contradictoriu: cu cît progresul este mai mare şi mai rapid, cu atît mai repede se declară şi uzura morală a produselor care nu se perfecţionează în ritmul acestui progres. S-ar putea spune că progresul elimină din competiţie produsele îmbătrînite, care nu au răspuns la solicitările consumatorului în ritmul impus de acesta. Din momentul lansării pe piaţă, un produs nou este luat în studiu şi depăşit foarte repede de concurenţă, prin lansarea pe piaţă a altui produs, cu cel puţin una dintre caracteristici superioară produsului precedent. La extrema acestui fenomen, spionajul industrial în ţările capitaliste uzează moral unele produse, înainte de a fi lansate în producţie sau pe piaţă.

Rolul consumatorului

În afară de factorii cu acțiune obiectivă care determină progresul calitativ, intervin și factori aparent subiectivi: omul cu necesitățile și pretențiile sale tot mai exigente.

În condițiile unei producții restrînse sau în condițiile unei pieți deficitare sau dominate exclusiv de un monopol, circulă produse impuse, care de regulă, sînt de calitate slabă. Este așa-zisa „piață a furnizorului", cînd acesta decide nivelul calității, în condițiile unui profit maxim, convins fiind că piața deficitară absoarbe produse și de calitate inferioară.

În condițiile progresului și ale avîntului, cînd mărfurile se găsesc în cantități suficiente, intervine consumatorul, care începe să aleagă, contribuind astfel în mod indirect, prin aprecierea sa exigentă, la creșterea importanței calității produselor. Se ajunge la o „piață a consumatorilor", unde nivelul calității este stabilit atît de producător, în dorința de a asigura desfacerea, cît și de consumator, prin exigența manifestată, și este normal să fie așa, deoarece calitatea exprimă măsura în care valoarea de întrebuințare a unei mărfi satisface cerințele consumatorului, aprecierea calității produsului făcîndu-se, de fapt, în activitatea practică în consum. Achitînd prețul ei, consumatorul devine proprietarul mărfii, putînd dispune de valoarea sa de întrebuințare. Utilizînd produsul, consumatorul intră în contact cu calitatea acestuia, respectiv cu caracteristicile tehnice funcționale, estetice și economice, verifică nivelul calității în care marfa corespunde destinației și compară calitatea produsului cu alte tipuri asemănătoare pe care le-a utilizat înainte, avînd în vedere și aspectul economic.

Calitatea producției sau calitatea produselor

Calitatea se realizează la producător o dată cu fabricarea produsului. Se studiază și se prestabilește valoarea de întrebuințare a viitorului produs, se desfășoară activitatea de concepție și execuție. O dată aceste activități încheiate, calitatea produsului a înghețat în realizarea pe care o reprezintă. După aceasta, cuvîntul îl are consumatorul. De modul în care producătorul realizează calitatea depinde succesul produsului. În acest caz, se pune întrebarea: despre ce anume este necesar să se discute, despre calitatea produselor sau despre calitatea producției? Aceste două noțiuni reprezintă două laturi ale aceleiași probleme, punînd în evidență legătura dintre procesul de producție și consum.

Noțiunea de calitate a producției are o sferă mai mare decît cea de calitate a produselor, pe care o cuprinde în întregime. Prin calitatea producției se înțelege calitatea întregului proces de producție, fazele sale de concepție și calitatea soluțiilor tehnologice, performanțele fiecărui utilaj, calitatea materiilor prime și a materialelor auxiliare, calificarea specialiștilor și a muncitorilor, gradul de automatizare și calitatea controlului, nivelul organizării producției, precum și produsele care rezultă.

Calitatea produselor este rezultatul materializat al calității producției. Calitatea întregului proces complex de producție se concretizează în produsul realizat prin nivelul său tehnic, prin performanțele constructive, funcționale, estetice și economice.

Caracteristicile calității

Calitatea produselor reprezintă o sinteză a unei multitudini de caracteristici tehnice, funcționale, economice, estetice, ergonomice, de utilitate și de eficiență în exploatare, precum și unele caracteristici subiective, legate de gustul consumatorului, determinate de stilul, modernitatea, aspectul exterior, culoarea și nuanța, modul de prezentare, linia, ambalajul etc.

Diferitelor produse le sînt specifice diverse însușiri, proprietăți, caracteristici. Aceste caracteristici au ponderi și semnificații deosebite; unele sînt esențiale în caracterizarea calității produsului, altele sînt secundare, unele sînt specifice unui anumit tip de produs, altele sînt comune unei serii mari de produse, unele sînt exprimate și pot fi determinate prin valori fixe, altele, cele mai multe, se încadrează în valori care pot varia în cîmpul unor limite de toleranță.

Desigur că un număr mare de caracteristici definește mai bine și mai complet un produs, dar practic este de preferat să se folosească un grup restrîns de caracteristici, care să fie suficient pentru a cunoaște și a exprima calitatea produsului. Se pune întrebarea: care tipuri de caracteristici pot fi considerate esențiale? Locul și nivelul la care a ajuns în societatea contemporană dezvoltarea tehnologiei oricărei ramuri, pe de o parte, și gradul în care aceasta participă la realizarea calității produsului, pe de altă parte, impun fără rezerve ca noțiunea de calitate a produselor să fie considerată în primul rînd în baza caracteristicilor tehnice ale produsului. De aceea caracteristicile tehnice constituie atributele esențiale ale calității produselor, cu ajutorul cărora se face posibilă diferențierea sau aprecierea ei, definind astfel calitatea tehnică [8].

Orice produs, indiferent de natura și de scopul său, are caracteristici tehnice generale, ca: grad de precizie dimensională și de execuție, consum specific proporționat cu destinația și economicitatea lui, siguranță în exploatare și performanțe funcționale. Pe diversele ramuri industriale, aceste caracteristici se grupează în jurul unor elemente specifice și se diversifică în același timp prin specializare. Dar situînd problema în coordonatele sale generale, calitatea tehnică a produselor rămîne definită în mod indispensabil de toate aceste caracteristici tehnice.

Caracteristicile tehnice nu sînt un scop în sine; ele au un rol dinamic, acela de a atinge permanent valori tot mai ridicate, în raport cu creșterea nivelului tehnicii contemporane, în ritmul ei tot mai vertiginos, a necesităților și a exigenței maselor consumatoare, pentru a putea situa produsele prin calitatea lor su perioară pe care le evidențiază aceste caracteristici, în examenul competițional de pe piața internă și, în special, pe piața externă. În acest examen succesul este asigurat nu numai de calitatea tehnică; competiția se mută și pe planul economicului, produsul evidențiindu-și și o calitate comercială determinată de o serie de factori, ca: grad de finisare, ambalaj corespunzător, aspect comercial, gamă sortimentală, termen de garanție, asistență tehnică prin „service" și, în principal, de pe nivelul prețului de vînzare-cumpărare.

În concluzie, sinteza celor două aspecte, calitatea tehnică și calitatea comercială, conduce în concepția modernă la o noțiune nouă — care se întîlnește tot

mai des în literatura de specialitate — și anume calitatea totală a produsului, care înglobează într-un tot unitar aspectele tehnice, estetice, ergonomice, de economicitate, utilitate ș.a.

O încercare nouă de definire a calității

Personalități de prestigiu ale literaturii de specialitate au întreprins încercări de definire a calității.

Astfel F e i g e n b a u m [9] definește calitatea ca un complex de caracteristici ale produsului, sub aspectul concepției tehnice și al fabricației, care determină nivelul pînă la care produsul corespunde așteptărilor clientului. În această definiție se stabilește o legătură strînsă între performanțele produsului și cerințele reale, între funcționarea pe timpul utilizării produsului și economicitatea sa, prețul de vînzare. Aceste considerente duc la concluzia că în industrie conceptul de calitate nu înseamnă neapărat admiterea „produsului celui mai bun", în sens absolut, ci „cel mai bun pentru anumite cerințe ale consumatorului, deci un echilibru a valorii calității produsului, deoarece orice încercare de exagerare a calității, în sus sau în jos, are efecte negative în ceea ce privește eficiența economică.

J u r a n [10] definește calitatea drept măsura în care suma proprietăților produsului corespunde numai proprietăților hotărîtoare pentru îndeplinirea funcțiilor cărora a fost destinat, în condițiile realizării produsului cu minimum de cheltuieli.

Reiese din această definiție importanța care se acordă atît factorilor de concepție, de execuție și de perfecționare tehnologică, cît și proprietăților produsului, durabilității, funcționării în exploatare și eficienței sale economice.

Ca și în definițiile anterioare, și alți autori se situează pe poziția înglobării în noțiunea modernă de calitate a factorilor tehnologici materializați prin performanțele tehnice ale produsului și prin gradul de satisfacere a necesităților sociale, în condițiile unei eficiențe economice cît mai mari.

Precizarea conținutului noțiunii de calitate prezintă o importanță practică deosebită, întrucît servește la măsurarea productivității muncii, la stabilirea corectă a prețurilor și la aprecierea rezultatelor generale ale activității economice.

S-a identificat existența a peste 100 de definiții ale calității. Oricît ar fi de dificil, se impune însă necesitatea de a se conveni asupra unei definiții unitare, care să reflecte atît conținutul complex al noțiunii, cît și caracterul ei dinamic, determinat de revoluția tehnico-științifică contemporană, de creșterea productivității muncii sociale și de cerințele pentru satisfacerea exigențelor mereu mai ridicate ale consumatorilor de mărfuri. Calitatea a încetat de a mai fi o colecție de însușiri cu caracter static, care se referă la execuție, la finisare, la ambalare și la prezentare, întrucît scopul principal al producției este acela de a crea și de a realiza în permanență noi produse moderne, cu caracteristici și cu randamente superioare [11].

Clasificarea caracteristicilor calității

Din cele prezentate, reiese că noțiunea de calitate a unui produs, în sensul ei tehnic, este strîns legată de cea a caracteristicilor tehnice pe care le posedă, că valoarea acestora din urmă conduce în mod nemijlocit la aprecierea calității produsului.

Problema care se pune este de a face o selecție în complexitatea caracteristicilor care definesc calitatea produsului, alegînd pe acelea care de fapt au un rol preponderent în stabilirea locului pe care îl ocupă produsul pe scara valorilor calității. Este vorba deci de o selecție și o dată cu aceasta, de o clasificare a caracteristicilor.

La unii autori japonezi caracteristicile calitative se separă în „reale" și „secundare" [12]. Caracteristicile calitative considerate reală reprezintă ceea ce cere consumatorul. Astfel caracteristica reală a unui colorant este stabilitatea pe care trebuie s-o aibă culoarea, în timp ce caracteristica reală a unui televizor este transmiterea bună a imaginii. Spre deosebire de caracteristicile calitative reale, cele considerate secundare constituie tocmai sistemul de date tehnice concrete, accesibile sub aspectul măsurabilității, care conduc la obținerea caracteristicii reale. Caracteristica reală, materializată prin performanța obținută prin comparație, trebuie transformată într-un complex de caracteristici secundare, tehnice, exprimate prin valori măsurabile, ceea ce reprezintă tocmai caracteristicile tehnice ale produsului.

Deși caracteristicile reale sînt, de regulă, foarte puține și de cele mai multe ori una singură, este dificil, complicat și neeconomic să se realizeze încercări de stabilire a valorii acestora. De aceea verificarea calității produsului trebuie să se îndrepte spre determinarea valorilor caracteristicilor secundare, corespondența dintre acestea și valoarea caracteristicii reale considerîndu-se cunoscută.

Problema acestei corespondențe, a modului în care valorile tehnice informaționale se traduc în valoarea caracteristicii reale, este foarte complexă. Cheia pentru stabilirea unei relații între aceste două categorii de caracteristici, care să aibă o bază științifică, o oferă metodele statistico-matematice, deși în majoritatea cazurilor încă nu s-a ajuns la aplicarea lor pe o scară mai largă, care să verifice cu certitudine această corespondență.

O condiție a obținerii unor rezultate reale este aceea ca datele problemei să fie bine definite. Este cazul caracteristicii reale care trebuie să fie cunoscută cît mai precis, atît din punctul de vedere al naturii, cît și al valorii sale cantitative. Numărul caracteristicilor secundare este, de regulă, mare și dintre acestea numai o parte sînt suficiente pentru a exprima calitatea redată prin caracteristica reală.

În funcție de importanța lor, aceste caracteristici pot fi împărțite în trei clase: importante, minore și ordinare.

Dacă — de exemplu — un produs are 20 de caracteristici calitative secundare, la o încercare de clasificare a acestor caracteristici în cele trei categorii enunțate, rezultatul poate duce la constatări interesante. Astfel pot apărea 14 caracteristici importante, cinci caracteristici minore și o caracteristică ordinară, ceea ce vine în contradicție cu principiul: „ceea ce este vital — puțin, ceea ce este ordinar — mai mult".

Pe de altă parte, rezultatele unei verificări a produsului în timpul exploatării au dus la următoarele rezultate: defecțiuni grave — 1; defecțiuni ușoare —

29; defecte ascunse — 300. Refăcînd calculul, prin aplicarea acestor rezultate, la clasele de caracteristici arătate, se obține o nouă distribuție a importanței acestora, astfel: caracteristici importante — 10%; caracteristici minore — 30%; caracteristici ordinare — 60%.

Metoda aplicării rezultatelor verificării în timpul funcționării unui produs pentru stabilirea procentului diverselor clase de caracteristici în numărul total este simplă, dar este realizată pe dos: se stabilește ceea ce este important la realizarea unui produs abia după ce produsul s-a realizat. Problema constă însă în determinarea rapidă a caracteristicilor importante, a parametrilor vitali de care depinde realizarea unui produs. În acest scop se aplică, de regulă, metoda balanței aleatorii, care pe baza unei eșantionări reduse față de o populație statistică mare de variabile, ce ar lua diverse valori semnificative, permite stabilirea acelor caracteristici secundare care au o importanță deosebită în obținerea caracteristicii reale a produsului (13), asumîndu-se un risc ce ar putea fi corectat pe baza unor coeficienți de siguranță corespunzători, calculați strict matematic.

Mai simplu, clasificarea se face prin încercări organoleptice și, pentru că uneori se manifestă o tendință inversă celei descrise, și anume de a încadra cît mai multe caracteristici în categoria celor minore, se recomandă ca această clasificare să se facă în două categorii: importante și minore, stabilindu-se apoi nivelul de asigurare al calității pe baza acestei metode de clasificare.

★

Concepția modernă de calitate s-a schimbat mult față de cea existentă între cele două războaie mondiale, evoluția ei fiind influențată de dezvoltarea concepțiilor tehnologice atît a producătorilor, cît și a consumatorilor, precum și de dezvoltarea concepțiilor lor economice.

În noua concepție despre calitate un loc deosebit îl ocupă organul care asigură și controlează calitatea. Acest organ responsabil, indiferent de nivelul pe care este situat în ierarhia administrativ-organizatorică, trebuie să se integreze perfect în această optică nouă a concepției de calitate.

El trebuie să fie nu numai un specialist, un pledant care caută să convingă pe cei cu care lucrează și colaborează despre necesitatea muncii de calitate, și să fie un judecător de la care să emane însăși legislația calității, care să se impună începînd de la factorii de execuție din procesul de producție, pînă la nivelul cel mai ridicat al conducerii.

Soarta calității produselor se decide în întreprinderi, în secțiile de fabricație, competitivitatea produsului finit depinzînd de calitatea materiilor prime și a materialelor, de concepția tehnică și de tehnologia care stă la baza realizării lui. Dar nivelul calitativ nu înseamnă doar respectarea unor prescripții, ci și o maximă receptivitate față de nou.

Noul în condițiile actuale, înseamnă schimbarea concepției despre calitate și despre locul controlului de calitate în structura uzinei. Calitatea nu se poate asigura exclusiv prin controlorii serviciului de calitate. Legea privind asigurarea și controlul calității produselor definește foarte precis limitele responsabilităților tuturor factorilor care contribuie la realizarea și la păstrarea calității unui produs atît din sfera producției, cît și din sfera desfacerii, a transportului și a depozitării produselor, creînd astfel premisele pentru completarea și înnoirea conținutului unui concept de mare importanță în viața de toate zilele, a conceptului de calitate.

Bibliografie

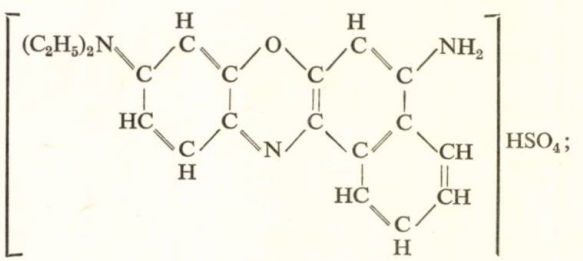
1. Kedrov, B. M. Vzaimosveaz nauki i tehniki din monografia Protivorecia v razvitii estestvoznania Moscova, 1965, p. 334 și 337.
2. Barnal, J. D. Știința în istoria societății, București, Ed. politică, 1969, p. 518.
3. Roman, V. Știința, tehnica, producția, corelații, priorități, opțiuni. În: Contemporanul, 1969.
4. Kautski, K. Doctrina economică a lui Karl Marx. Ed. P.C.R., 1947, p. 10.
5. Marx, K. Capitalul, 1, ed. a III-a. Ed. politică, București 1957, p. 76.
6. Rancu, N. și Tövissi, L. Metode statistice de control al calității producției industriale, Ed. Științifică, București, 1957, p. 8.
7. Falcon, H. Considerații cu privire la conceptul de calitate a produselor În: probleme economice, nr. 11, 1969, p. 44.
8. Masing, W. În: Qualität und Zuverlässigkeit, 15, nr. 2, 1970, p. 43.
9. Feigenbaum, A. V. Total Quality Control, Engineering and Management, New York, Toronto, London, Inc. Graw Hill Book Company, 1961.
10. Juran, J. M. Quality Control Handbook. Inc. Graw Hill Book Company 33169 – 1962, New York, Toronto, London, 1962.
11. Niculescu, D. Preocupări actuale în domeniul calității produselor. Expunere la Sesiunea științifică privind controlul statistic al calității produselor. Săvinești, mai 1970.
12. Kaoru Ishikawa. Controlul de calitate în Japonia. Expunere prezentată la Congresul Internațional de calitate. Tokyo, 1969.
13. Kendrick, C. și Pugh, W. B. Controlul de calitate și arta conducerii întreprinderilor, În: Plastics, 32, nr. 9, 1967, p. 1 081 – 1 085.

Gr. Popa și C. Pătroescu

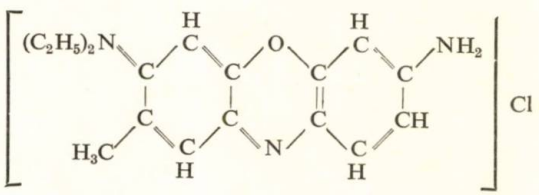
Dozarea spectrofotometrică a indiului din aliaje cu o serie de coloranți organici bazici

În lucrare se arată modul în care o serie de coloranți organici bazici pot fi utilizați pentru determinarea indiului din unele aliaje prin procedeul extracției cu solvenți.

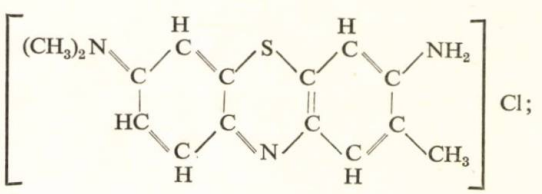
Studiile efectuate anterior [1—5] au stabilit condițiile de reacție dintre ionul In (III) și coloranții:



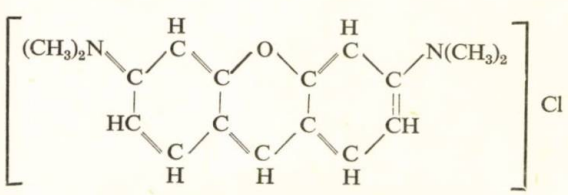
albastru de Nil A



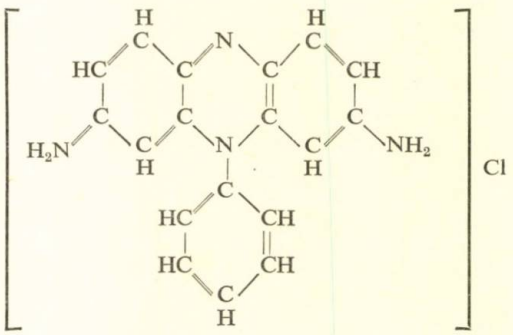
albastru de briliant crezol



albastru de toluidină



pironina G



fenosafranină

S-au luat pentru analiză un număr de patru probe: două de aliaj format din staniu și indiu; una de indiu tehnic, care conține ca impurități cadmiu, plumb și zinc, și o probă de plumb tehnic, care conține ca impurități indiu, cadmiu și zinc.

Analiza gravimetrică a probelor

În scopul comparării rezultatelor s-a efectuat mai întîi analiza gravimetrică. În aliajele formate din staniu și din indiu s-au dozat ambele metale. Din proba de indiu tehnic s-a dozat numai indiul, iar din proba de plumb tehnic s-au dozat plumbul și indiul.

Aliajele de staniu și de indiu s-au dezagregat cu acid azotic, și s-a filtrat acidul metastanic, în filtrat precipitîndu-se indiul cu amoniac și cu clorură de amoniu. Ambele precipitate au fost spălate, uscate și calcinate, iar din greutățile oxizilor obținuți s-au calculat cantitățile procentuale de metale conținute în probe.

Proba de indiu tehnic s-a dizolvat cu acid sulfuric și după filtrarea sulfatului de plumb, indiul s-a determinat în filtrat, așa cum s-a arătat mai sus.

Proba de plumb tehnic s-a dezagregat cu acid sulfuric, iar plumbul s-a determinat prin filtrarea, spălarea și calcinarea sulfatului respectiv. La filtrat s-a adăugat o cantitate cunoscută de indiu și apoi cu ajutorul amoniacului și al clorurii de amoniu, întreaga cantitate de indiu a fost precipitată, filtrată, calcinată și cîntărită. Rezultatele analizei gravimetrice se prezintă în tabela 1.

Tabela 1

ANALIZA GRAVIMETRICĂ A PROBELOR

Proba	Greutatea probei, g	Metalul dozat, %			Alte metale (Cd, Zn, Pb)
		In	Sn	Pb	
Aliaj de Sn şi In	0,1782	48,90	50,61	—	—
	0,1357	50,08	49,96	—	—
	0,2005	49,62	50,85	—	—
	Media determinărilor	49,53	50,47	—	—
Aliaj de Sn şi In	0,1241	51,62	48,58	—	—
	0,1352	50,90	48,64	—	—
	0,2432	51,98	48,43	—	—
	Media determinărilor	51,50	48,55	—	—
Probă de In tehnic	0,2154	96,80	—	—	—
	0,2040	97,36	—	—	—
	0,1573	97,21	—	—	—
	Media determinărilor	97,12	—	—	2,88
Probă de Pb tehnic	1,0210	0,036	—	97,54	—
	1,1672	0,019	—	98,12	—
	0,9265	0,025	—	97,75	—
	Media determinărilor	0,027	—	97,80	2,17

Dozarea spectrofotometrică a indiului din probe

Pentru dozarea spectrofotometrică, toate probele s-au dizolvat în acid sulfuric (1:1), la cald, iar după filtrarea sulfatului de plumb format, soluţiile s-au evaporat la sec pentru eliminarea excesului de acid. Apoi s-au reluat cu apă distilată acidulată cu acid bromhidric şi s-au trecut în baloane cotate.

a. *Reactivii utilizaţi* au fost:

— soluţii apoase 0,4% de: albastru de Nil A, albastru de brilliant crezol, fenosafranină, pironină G şi soluţie apoasă 0,57% de albastru de toluidină;

— soluţii apoase de bromură de potasiu 2M şi 4M;

— soluţii de acid sulfuric 20N şi de acid bromhidric 6,8 N;

— solvenţi organici: benzen, eter, metiletilcetonă.

b. *Modul de lucru.* În pîlnii de separare de 50 ml se pipetează soluţiile de analizat (tabela 2), se adaugă acid bromhidric sau acid sulfuric şi bromură de potasiu, apoi se adaugă colorant şi se completează cu apă distilată, astfel încît întregul volum al fazei apoase să fie de 10 ml. În continuare se adaugă 20 ml solvent organic şi se agită timp de 2 min. După separarea fazelor, stratele apoase se aruncă, iar stratele organice se trec în baloane cotate de 25 ml. Pereţii interiori ai pîlniilor de separare se spală cu cîte 5 ml solvent, cu care se completează baloanele cotate la semn.

Probele martor se pregătesc în acelaşi fel, cu deosebirea că în locul soluţiilor de analizat se pipetează volume egale de apă (la care s-a adăugat puţin acid, pentru a avea acelaşi *p*H cu soluţia de analizat).

Densitatea optică a soluţiilor s-a citit pe un spectrofotometru tip VSU-1. S-au utilizat cuve de 10 mm.

În tabela 2 se arată detaliile privind modul de lucru, respectiv se indică volumele de soluţii pipetate în ml şi lungimea de undă la care se fac citirile densităţii optice.

Tabela 2

DETALII PRIVIND MODUL DE LUCRU

Colorant utilizat	Soluţii de analizat, ml	H_2SO_4, ml	KBr		HBr, ml	Colorant, ml	Solvent	λ, nm
			2M, ml	4M, ml				
Albastru de Nil A	1,0 . . . 6,5	—	—	—	3,0	0,5	B + E 1: 1	640
Albastru de brilliant crezol	0,2 . . . 4,0	3,0	—	2,0	—	1,0	B + MEC 4: 1	640
Albastru de toluidină	0,2 . . . 6,0	1,5	—	1,5	—	1,0	B + MEC 2: 1	630
Pironina G	0,2 . . . 4,0	4,0	1,5	—	—	0,5	B	530
Fenosafranină	0,2 . . . 6,0	2,0	1,5	—	—	0,5	B + MEC 2: 1	530

Prescurtări în tabelă: B—benzen, E—eter, MEC—metiletilcetonă.

Tabela 3

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A INDIULUI DINTR-UN ALIAJ DE STANIU ŞI INDIU

Colorantul utilizat	Soluţie etalon			Soluţie analizată			In, %		
	Vol, ml	E	T_{In}, µg	Vol, ml	E	T_{In}, µg	dozat spectrofotometric	dozat gravimetric	diferenţa
Albastru de Nil A	5,0	0,775	50	1,0	0,159	51,29	49,53		
				3,0	0,487	52,36	50,56		
				5,0	0,810	52,25	50,45		
				Media determinărilor			50,18	49,53	+0,65
Albastru de brilliant crezol	1,0	1,015	50	0,25	0,250	49,40	47,49		
				0,50	0,527	51,97	50,17		
				1,00	1,035	50,98	49,22		
				Media determinărilor			48,96	49,53	—0,57
Albastru de toluidină	2,0	0,780	50	0,5	0,205	52,06	49,63		
				1,0	0,408	52,30	49,86		
				2,0	0,801	50,63	48,27		
				Media determinărilor			49,25	49,53	—0,28
Pironina G	0,5	0,815	50	0,2	0,330	50,61	48,87		
				0,3	0,495	50,61	48,87		
				0,5	0,831	50,98	49,24		
				Media determinărilor			48,99	49,53	—0,54
Fenosafranină	1,0	0,455	50	0,5	0,241	53,08	51,25		
				1,0	0,460	50,54	48,80		
				1,5	0,710	52,14	50,34		
				Media determinărilor			50,13	49,53	+0,60

Tabela 4

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A INDIULUI DINTR-UN ALIAJ DE INDIU ŞI STANIU

Colorantul utilizat	Soluţie etalon			Soluţie analizată			In, %		
	Vol, ml	E	T_{In}, µ g	Vol, ml	E	T_{In}, µg	dozat spectrofotometric	dozat gravimetric	diferenţa
Albastru de Nil A	5,0	0,775	50	1,0	0,160	51,61	49,61		
				3,0	0,500	53,98	51,89		
				5,0	0,830	53,54	51,47		
				Media determinărilor			50,99	51,50	—0,51
Albastru de brilliant crezol	1,0	1,015	50	0,25	0,270	53,19	51,18		
				0,50	0,541	53,28	51,23		
				1,00	1,065	52,46	50,44		
				Media determinărilor			50,95	51,50	—0,55

Tabela 4 (continuare)

Albastru de toluidină	2,0	0,780	50	0,5	0,222	54,18	52,04		
				1,0	0,419	53,59	51,51		
				2,0	0,834	53,46	51,39		
				Media determinărilor			51,64	51,50	+0,14
Pironina G	0,5	0,815	50	0,2	0,347	53,22	51,16		
				0,3	0,528	51,88	49,87		
				0,5	0,885	54,29	52,19		
				Media determinărilor			51,07	51,50	—0,43
Fenosafranină	1,0	0,455	50	0,5	0,244	53,61	51,53		
				1,0	0,485	53,29	51,22		
				1,5	0,720	52,70	50,57		
				Media determinărilor			51,11	51,50	—0,39

Tabela 5

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A INDIULUI DINTR-O PROBĂ DE INDIU TEHNIC

Colorantul utilizat	Soluție etalon			Soluție analizată			In, %		
	Vol, ml	E	T_{In}, μg	Vol, ml	E	T_{In}, μg	dozat spectrofotometric	dozat gravimetric	diferența
Albastru de Nil A	5,0	0,775	50	1,0	0,155	50,00	96,04		
				3,0	0,472	50,76	97,56		
				5,0	0,785	50,64	97,27		
				Media determinărilor			96,96	97,12	—0,16
Albastru de brilliant crezol	1,0	1,015	50	0,25	0,258	50,83	97,53		
				0,50	0,510	50,28	96,57		
				1,0	1,025	50,49	96,98		
				Media determinărilor			97,03	97,12	—0,09
Albastru de toluidină	2,0	0,780	50	0,5	0,195	50,00	96,04		
				1,0	0,395	50,64	97,27		
				2,0	0,800	51,15	98,94		
				Media determinărilor			97,41	97,12	+0,29
Pironina G	0,5	0,815	50	0,2	0,326	50,00	96,04		
				0,3	0,490	50,12	96,27		
				0,5	0,825	50,61	97,22		
				Media determinărilor			96,51	97,12	—0,61

Tabela 5 (continuare)

Fenosafranină	1,0	0,445	50	0,5	0,228	50,10	96,23		
				1,0	0,460	50,54	97,07		
				1,5	0,688	50,32	96,65		
				Media determinărilor			96,65	97,12	—0,47

Tabela 6

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A INDIULUI DINTR-O PROBĂ DE PLUMB TEHNIC

Colorantul utilizat	Soluție etalon			Soluție analizată			In, %		
	Vol, ml	E	T_{In}, μg	Vol, ml	E	T_{In}, μg	dozat spectrofotometric	dozat gravimetric	diferența
Albastru de Nil A	5,0	0,775	50	5,0	0,105	6,72	0,028		
				6,5	0,149	7,38	0,031		
				Media determinărilor			0,029	0,027	+0,002
Albastru de brilliant crezol	1,0	1,015	50	2,0	0,190	4,62	0,020		
				4,0	0,370	4,50	0,019		
				Media determinărilor			0,019	0,027	—0,008
Albastru de toluidină	2,0	0,780	50	3,0	0,163	6,93	0,029		
				6,0	0,314	6,80	0,028		
				Media determinărilor			0,028	0,027	+0,001
Pironina G	0,5	0,815	50	2,0	0,315	4,81	0,020		
				4,0	0,640	4,89	0,021		
				Media determinărilor			0,020	0,027	—0,003
Fenosafranină	1,0	0,455	50	3,0	0,132	4,82	0,020		
				6,0	0,246	4,50	0,019		
				Media determinărilor			0,019	0,027	—0,008

La studiul fiecărei reacții [1—5] s-au prezentat curbele de etalonare pentru cazul în care acidul bromhidric constituia sursa ionilor de hidrogen și de brom.

În analiza spectrofotometrică a indiului din cele patru probe, se folosește acidul sulfuric ca sursă a ionilor de hidrogen, bromura de potasiu ca sursă a ionilor de brom, deci în vederea comparării extincției se ia și o probă de indiu cu titrul cunoscut (soluție etalon). În cazul reacției dintre In(III) și albastrul de Nil A, este indicat să se folosească acidul bromhidric pentru a avea o bună sensibilitate.

Rezultatele analizei spectrofotometrice se arată în tabelele 3, 4, 5 și 6.

Concluzii

Metodele propuse pentru analiza spectrofotometrică a indiului din aliaje simple dau rezultate comparabile cu cele obținute prin analiza gravimetrică.

Bibliografie

1. Popa, Gr. și Pătroescu, C. În: Roumaine Chim., **12**, nr. 5, 1967, p. 447.
2. Popa, Gr. și Pătroescu, C. În: Chim., **18**, nr. 5, 1967, p. 300.
3. Popa, Gr., Pătroescu, C. În: Anal. Univ. București, Seria Șt. Naturii, Chimie, anul XV, nr. 2, 1966.
4. Popa, Gr., Pătroescu, C. În: Chim. **18**, nr. 4, 1967, p. 244.
5. Pătroescu, C. Studiul spectrofotometric al reacției dintre In (III) și pironina G **21**, nr. 7, 1970, p. 409.

◇ ◇ ◇

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Printre progresele mai importante realizate în industria de îngrășăminte figurează și un procedeu de obținere a fosfatului monoamonic sub formă de pulbere ce constituie un îngrășămînt ușor de fabricat și, totodată, o formă economic avantajoasă de transport a P_2O_5 pe distanțe mari. Îngrășămîntul descris a fost pus la punct de grupul Fisons, în India, sub denumirea de Minifos. Fabricarea Minifosului comportă *două faze, și anume:* tratarea acidului fosforic concentrat obținut pe cale umedă cu amoniacul anhidru cu formarea unei soluții fluide de fosfatmonoamonic și uscarea și răcirea soluției de fosfat monoamonic la o pulbere fină.

Prima fază decurge în mod obișnuit la temperaturi cuprinse între 110 și 115°C cu un raport molar între reactanți de NH_3 : H_3PO_4 1 :1. Conținutul minim de apă la care se poate manipula masa de reacție este de 25—30% în aceste condiții fără pericolul de blocare a instalației. În procedeul Fisons prima fază se lucrează la presiunea de 3,1 at și la un conținut de apă de numai 9—10% fără pericol de blocare a instalației. Reacția de neutralizare parțială a acidului fosforic cu amoniacul are loc în vase prevăzute cu dispozitive de amestecare. Concentrația necesară a acidului fosforic destinat acestei fabricații depinde de o serie de factori. Astfel, dacă se lucrează cu amoniac-gaz la temperatura obișnuită, concentrația acidului trebuie să fie de 49% P_2O_5, iar dacă se lucrează la temperatura de 90°C, concentrația acidului trebuie să fie de 45% P_2O_5. Dacă se lucrează cu amoniac lichid, concentrația acidului trebuie să fie de 52%. Căldura de neutralizare degajată este suficientă pentru a evapora întreaga cantitate de amoniac lichid necesară procesului. Datorită faptului că în condițiile de reacție determinate presiunea parțială a amoniacului deasupra fosfatului monoamonic este neglijabilă, instalația nu mai necesită un scruber suplimentar pentru reținerea eventuală a amoniacului nereacționat, randamentul reacției de neutralizare fiind, în aceste condiții, de peste 99,5%.

Deci, din experiența acumulată în industrializarea acestui procedeu rezultă că vasele cu amestecător sînt mai indicate pentru reacția de neutralizare, decît un reactor tubular întrucît în primele se poate asigura eliminarea apei din proces în condiții mai bune de control, iar impuritățile introduse cu acidul fosforic se pot suspenda în masă mai uniform. Cea de-a doua fază a procesului constă din injecția printr-o duză într-un turn la presiunea obișnuită a soluției de fosfat monoamonic concentrată.

În aceste condiții restul de umiditate din fosfat este eliminată, fosfatul monoamonic solidificîndu-se, sub forma unor particule mici la baza turnului. Se afirmă că principalul avantaj al fabricării acestui îngrășămînt constă în faptul că, atît cheltuielile de investiții, cît și cele de exploatare a instalației sînt reduse la un sfert din cele efectuate la producerea fosfatului monoamonic granular în instalațiile convenționale. Minifosul este un îngrășămînt complex cu compoziție variabilă între 12—56—0 și 12—52—0, cu un conținut de pînă la 96% P_2O_5 și cu un conținut de umiditate de 4—6%. Mărimea particulelor variază între 0,1 și 1,5 mm, iar *p*H-ul unei soluții de 10% atinge valori cuprinse între 3,5 și 4,0. Produsul nu este higroscopic și proprietățile de depozitare apar superioare altor îngrășăminte sau produse intermediare necesare fabricării acestora. Minifosul este perfect compatibil cu ureea sau cu azotatul de amoniu și poate fi utilizat la fabricarea unei largi game de îngrășăminte, după cum urmează:

19-19-19; 15-15-15; 12-24-12; 20-10-10; 13-13-20;
17-17-17; 14-14-14; 22-11-11; 10-15-20; 16-18-14.

Minifosul a căpătat o largă utilizare ca produs intermediar în fabricarea îngrășămintelor în India unde necesarul de îngrășăminte este mare și unde produsul cel mai util apare ureea — fosfatul de amoniu. Superfosfatul este incompatibil cu ureea în îngrășămintele mixte în care este necesar un conținut ridicat de azot, iar nitrofosfații necesită investiții mari. În aceste condiții producția de îngrășăminte a Indiei s-a orientat pe importul de uree din zonele în care există materii prime suficiente pentru obținerea acesteia în condiții avantajoase și pe importul de fosfat monoamonic din Florida, ca o cale economică de transport a P_2O_5 sub o formă foarte concentrată.

Din calculele tehnico-economice efectuate rezultă, de exemplu, că cheltuielile legate de concentrarea acidului fosforic de la 32% așa cum rezultă din fabricație pînă la 45% cît este concentrația minimă necesară pentru fabricarea Minifosului sînt cu 40% mai reduse decît cele legate de concentrarea acidului fosforic de la 32 la 54% cît este minimum necesar pentru a fi transportat ca atare. Acidul fosforic concentrat preparat pe cale umedă mai prezintă o particularitate de care trebuie să se țină seama la transportul acestuia. În timpul depozitării din masa acidului se depun sub forma unor precipitate fine fosfații de fier și aluminiu, precum și sulfatul de calciu așa încît, pentru a putea fi transportat fără mari dificultăți, acidul fosforic comercial trebuie centrifugat sau ținut în niște decantoare de postprecipitare, șlamul rămas putînd fi utilizat la fabricarea superfosfatului triplu. În comparație cu toate aceste dificultăți, acidul necesar producției de Minifos nu necesită toate aceste purificări.

Un al doilea aspect îl constituie transportul propriu-zis al îngrășămintelor fosfatice sau al materiilor prime necesar fabricării acestora. În cazul transportului acidului fosforic trebuie utilizate vase speciale, și anume un vas cu o capacitate de 25 000 t acid fosforic corespunzînd unei capacități de transport de 13 500 t P_2O_5. În cazul transportului de Minifos, acesta transportîndu-se în vrac se transportă în vase obișnuite pentru transportarea pulberilor.

Tot în problema îngrășămintelor cu fosfor se înscriu în ultimul timp și progresele legate de industria acidului sulfuric care a devenit o materie primă principală în fabricarea acidului fosforic. În industria acidului sulfuric problema cea mai acută o constituie, în prezent ca și în trecut, evitarea poluării atmosferei cu bioxid de sulf rezidual, măsurile luate pînă în prezent neputînd epuiza încă această problemă cu urmări destul de grave asupra regiunilor în care sînt amplasate uzinele producătoare de îngrășăminte fosfatice pe a căror platforme funcționează și instalații de acid sulfuric.

Procedeele ce se bazează pe spălarea cu soluții alcaline a gazelor reziduale din industria acidului sulfuric prezintă o serie de dezavantaje îndeajuns de cunoscute pentru a mai fi repetate. De aceea s-a trecut la purificarea gazelor reziduale prin trecerea lor peste alumină alcalinizată, procedeu ce prezintă o serie de avantaje de ordin tehnic însă nu și economic. Cercetări recente întreprinse de BASF cu privire la absorbția bioxidului de sulf rezidual în diverse soluții au dus la concluzia că imidele ciclice ale acizilor dicarboxilici, au dat cele mai bune rezultate. Utilizînd, de exemplu, ca solvent N-metoxipropil — succinimida sau N-metoxietilglutarimida, bioxidul de sulf dizolvat poate fi eliminat fie prin suflarea solventului cu un gaz inert, fie prin încălzirea solventului, fie, în sfîrșit, prin reducerea presiunii acestuia la desorbție. Imidele ciclice folosite de BASF ca solvenți pentru epurarea gazelor reziduale din industria acidului sulfuric au puncte de fierbere ridicate și presiuni de vapori reduse la temperatura obișnuită, fapt deosebit de important din punctul de vedere al volumului pierderilor de solvent. Punctul de fierbere ridicat, de ordinul a 300°C permite ca acești solvenți să poată fi utilizați la spălarea unor gaze reziduale cu temperaturi de 200—300°C fără să necesite o răcire prealabilă a acestora. Prin procedeul elaborat de BASF, folosind metode convenționale de spălare a gazelor cu ajutorul imidelor ciclice, se obține o recuperare a bioxidului rezidual într-o proporție de 99,5% din cantitatea totală de bioxid de sulf existentă. Un asemenea grad de recuperare a SO_2 și, respectiv, de purificare a gazelor

reziduale din industria acidului sulfuric este după afirmația autorilor neatins de nici un alt procedeu. Din punct de vedere economic procedeul se pare că devine cu atît mai avantajos, cu cît conținutul inițial în bioxid de sulf al gazelor reziduale este mai redus. Prepararea imidelor ciclice este relativ simplă, ea reducîndu-se la condensarea anhidridelor ciclice cu amoniac sau uree sau prin încălzirea sărurilor de amoniu a acizilor bibazici sau a amidelor acestora.

Întrucît bioxidul de sulf se elimină ca gaz rezidual și în termocentralele ce folosesc combustibili conținînd sulf, și întrucît bioxidul de sulf are în afara unei acțiuni corosive generale asupra construcțiilor metalice și o acțiune nocivă asupra omului, în ultimul timp s-au aplicat numeroase procedee de epurare a gazelor reziduale conținînd SO_2 nu numai din industria acidului sulfuric, ci și din toate centralele ce elimină acest gaz în atmosferă. Deși în lume au apărut numeroase procedee noi de epurare a bioxidului de sulf din gazele reziduale, în țările din vestul Europei se manifestă o inerție în introducerea acestora la multe din instalațiile existente, majoritatea industriilor preferînd să înalțe coșurile de evacuare, fapt ce nu rezolvă în fond problema.

Această situație se datorește pe de o parte faptului că noile procedee sînt costisitoare și implică investiții suplimentare importante, iar pe de altă parte și datorită faptului că legislația în acest domeniu în țările din vestul Europei nu este deosebit de severă. Cu toate acestea dintre noile procedee propuse în ultimii ani unele sînt deosebit de promițătoare așa încît o trecere succintă în revistă a acestora apare necesară. Aceste procedee pot fi grupate în două mari categorii, și anume:

— procedee axate pe desulfurarea combustibililor cu un conținut ridicat de sulf și, în special, a combustibililor lichizi;

— procedee axate pe problema epurării gazelor de combustie;

Din prima categorie sînt de menționat:

— procedeul de hidrodesulfurare reziduală pus la punct de Gulf Oil Corporation care constă din reducerea conținutului în sulf a uleiurilor reziduale la sub 1% pentru utilizarea acestora sub forma unor combustibili ieftini în centralele electrice și în centralele de termoficare urbană.

Acest procedeu ce constituie rezultatul a 30 de ani de cercetări și a 15 mil. de dolari cheltuiți este industrializat în prezent în Japonia într-o instalație ce prelucrează anual 1,2 mil. t uleiuri brute cu un conținut de 4% sulf pe care îl reduce la sub 1%. Noutatea procedeului constă în folosirea unui nou tip de catalizator care prezintă o rezistență deosebită la acțiunea inhibitoare a metalelor grele existente în majoritatea uleiurilor. Experimentările efectuate în instalații pilot au dus la concluzia că activitatea catalizatorului se menține în limite acceptabile chiar dacă cantitatea de metale grele ce se depune pe acesta atinge pînă la 65% din masa catalizatorului.

Procedeele cele mai numeroase de evitare a poluării aerului se bazează totuși pe purificarea gazelor de ardere.

Dintre acestea cel mai mult interes îl prezintă procedeul TVA aplicat la o centrală electrică. Procedeul TVA constă din injecția de piatră de calcar fin măcinată în camera de combustie în vederea fixării SO_2 direct pe oxid de calciu. Puiberea este reținută cu ajutorul unor filtre electrice. Procedeul prezintă avantajul unor investiții relativ reduse însă prezintă următoarele două dezavantaje: nu recuperează sulful și nu elimină din gazele de ardere decît aproximativ jumătate din cantitatea de bioxid de sulf existentă. Un alt procedeu, nu mai puțin interesant în curs de experimentare pe scară industrială în S.U.A. la trei uzine, constă din spălarea gazelor reziduale după injectarea de carbonat de calciu. Pe parcursul experimentării au apărut dificultăți de ordin mecanic care se apreciază că vor fi învinse. Procedeul este aplicat și la o uzină din apropierea Londrei.

Un procedeu aplicat în S.U.A. la o fabrică de acid sulfuric constă din absorbția SO_2 în sulfit. Acest procedeu a fost preluat și de japonezi în vederea aplicării lui în instalațiile de acid sulfuric din extremul orient. Bureau of Mines din S.U.A. a studiat foarte amănunțit un procedeu de absorbția oxizilor de sulf pe alumină alcalinizată care permit recuperarea sulfului.

Acest procedeu care constă din trecerea gazelor de ardere într-un reactor cu pat fluidizat prezintă mult interes pentru termocentralele ce consumă cărbuni cu un conținut ridicat de sulf.

Un procedeu ce permite valorificarea bioxidului de sulf la acid sulfuric de 70% este procedeul Cat — Ox pus la punct de Monsanto și aplicat industrial începînd din anul 1967 la o centrală termică din S.U.A. Procedeul constă din oxidarea SO_2 cu un catalizator de pentoxid de vanadiu.

Un procedeu ce nu a atins încă stadiul industrial, dar care pare, de asemenea, interesant este procedeul Consol care constă din absorbția bioxidului de sulf pe formiat de potasiu cu regenerarea solventului după recuperarea sulfului. Unul din avantajele acestui procedeu constă din faptul că recuperarea sulfului se face sub formă de sulf elementar.

Procedeul Stone & Webster, care constă din spălarea gazelor reziduale cu o soluție alcalină permite recuperarea acidului sulfuric prin trecerea soluției printr-o celulă de electroliză din care rezultă acid sulfuric, oxigen și hidrogen. În prezent, procedeul este dezvoltat numai la nivel de instalație-pilot și se preconizează aplicarea lui pe scară industrială.

Procedeul Tyco — ultimul ce se apreciază că trebuie menționat, permite separarea oxizilor de sulf și a celor de azot conținuți în gazele de ardere și care duc, în final, la poluarea atmosferei cu acid sulfuric și cu acid azotic. Autorii acestui procedeu afirmă că el permite obținerea în condiții economice a acidului sulfuric, la un preț de cost mai redus decît chiar prin procedeele convenționale. Procedeul este experimentat la nivel de instalație-pilot.

Din enumerarea succintă efectuată rezultă în mod evident că este greu de precizat care din procedee va permite evitarea poluării atmosferei cu bioxid de sulf. Imposibilitatea tragerii unei concluzii se datorește în principal faptului că majoritatea procedeelor nu au fost experimentate pe scară industrială, un timp mai îndelungat, pentru a se verifica eficacitatea funcțională, dificultățile tehnologice și cheltuielile reale de exploatare pe perioade îndelungate de timp.

Pe de altă parte, nu e mai puțin adevărat că procedeele elaborate trebuie adoptate condițiilor locale ale fiecărei instalații în parte atît în ceea ce privește concentrația de SO_2, cît și a temperaturii gazelor, a compoziției acestora, a conținutului de pulberi etc. Oricum se apreciază că dezvoltarea și perfecționarea actualelor procedee se va realiza o dată cu revizuirea legislațiilor actuale în ceea ce privește poluarea atmosferei, revizuire atît de așteptată de organele sanitare.

Alimentarea cu apă industrială și potabilă, precum și epurarea apelor uzate evacuate din industrii, a devenit o problemă deosebit de acută în toate țările industrializate. Deși volumul de apă disponibilă în oceane atinge 1 370 milioane km³, respectiv 97% din disponibilul de apă al planetei, aceasta nu poate fi utilizată ca atare, datorită conținutului mare de săruri dizolvate. Restul de 3%, care este de fapt o apă potabilă, se află concentrată în jurul polilor sub formă de ghiață, în proporție de 2/3, disponibilul real de apă pentru scopuri menajere, industriale și agricole rămînînd, în fapt, de 1% din cantitatea totală de apă a planetei. Din această cantitate, aproximativ 40% se găsește sub pămînt la adîncimi de pînă la 300 m și, ca atare, devine dificil de a o extrage, așa încît, în final, omenirea dispune, în fapt, de numai 0,6% din întreaga cantitate de apă a planetei, pentru acoperirea tuturor necesităților.

În paralel cu procesul de creștere a populației, în perioada contemporană, se remarcă și o puternică dezvoltare a producției de bunuri materiale, care fac ca consumul de apă să crească exponențial. Soluțiile adoptate, uneori, de a extrage apa de la mari adîncimi, în care s-au acumulat de-a lungul unor perioade geologice, constituie niște soluții ireversibile, în sensul că, după epuizarea unor astfel de zăcăminte, ele nu se mai pot reface.

În acest sens, lacul subteran descoperit în Libia pe o suprafață de cîteva sute de km patrați, a cărui adîncime atinge 760 m și care poate iriga 80 000 ha de-a lungul a 3 secole, poate provoca modificări tectonice pe scoarță cu modificări periculoase așa încît unii specialiști nu opinează valorificarea acestuia.

Pe cap de locuitor consumul de apă a crescut spectaculos în ultimile decenii. În S.U.A., în prezent, fiecare locuitor consumă de trei ori mai multă apă decît la începutul acestui secol. Dacă la aceasta se mai adaugă și creșterea populației, se ajunge la situația ca consumul total de apă să crească de 10 ori în S.U.A. de-a lungul a 6 decenii. În orașe, unde consumul de apă este mai mare decît la sate, s-a ajuns la 945 litri pe cap de locuitor pe zi.

Acoperirea acestui spor de consum s-a realizat, în S.U.A., pe diferite căi din care unele apar foarte puțin rationale. Astfel, în unele regiuni de pe teritoriul Statelor Unite se extrage din sol prin pompare aproape de două ori mai multă apă decît volumul precipitațiilor din regiunea respectivă, fapt ce a dus, practic, la scăderea anuală a nivelului apelor subterane cu 1,5—3 m. În afara faptului că acest mod de exploatare este ireversibil, au apărut tasări de soluri pe suprafețe întinse. În S.U.A., în prezent, sursele de apă potabilă pentru alimentarea

oraşelor sînt insuficiente pentru 40% din acestea din urmă, iar pe ansamblul ţării, un sfert din populaţie este ameninţată de o penurie gravă de apă.
Lipsa de apă potabilă este atît de acută în unele regiuni, încît colectarea apei de ploaie constituie o necesitate imperativă. În insulele Bermude, de exemplu, fiecare locuitor are obligaţia de a dispune de un acoperiş de 11,2 m^2 pentru colectarea apei de ploaie şi depozitarea acesteia în rezervoare subterane. Numeroase insule sînt aprovizionate cu apă potabilă transportată pe vase şi care revine la consumator la preţul de 4 dolari m^3. Şi în Arabia Saudită pînă acum cîţiva ani, cînd a fost pusă în funcţiune o uzină pentru desalinarea apei, apa potabilă, transportată pe apă, se vindea destul de scump pelerinilor în drum spre Meca.
Lipsa de apă face imposibilă dezvoltarea unor regiuni bogate în zăcăminte de minereuri sau chiar, culmea paradoxului, în peşte. Pentru primul caz se pot exemplifica o serie de zăcăminte descoperite în Egipt sau în Islanda, iar pentru al doilea Coasta Pacificului Americii de Sud unde industria de prelucrarea peştelui nu se poate dezvolta din lipsă de apă potabilă.
În numeroase regiuni lipsa de apă a determinat purificarea apelor reziduale şi reinjectarea acestora în sol din care se reutilizează prin puţuri. În unele regiuni, apele reziduale epurate sînt reintroduse în rîuri şi refolosite în localităţile amplasate în aval. Un exemplu tipic îl constituie fluviul Mississippi ale cărui ape sînt refolosite, succesiv, de 14 ori.
Lipsa de apă a generat numeroase cercetări pentru găsirea unor noi surse. Numai în anul 1970 guvernul Statelor Unite a cheltuit 150 de milioane de dolari pentru cercetări legate de obţinerea de ploi artificiale, de conservarea solului, de prelucrarea apelor reziduale. Unii specialişti apreciază că dată fiind gravitatea problemei, cheltuielile afectate cercetărilor în domeniul apei sînt prea mici în raport cu cele cheltuite, de exemplu cu cercetările spaţiale.
Oricum, investiţiile de perspectivă pentru acoperirea necesarului de apă sînt orientate spre desalinare. În următorii 20 de ani numai în S.U.A. se vor cheltui pentru astfel de instalaţii circa 100 miliarde de dolari, sumă ce reprezintă, în fond, un efort de investiţii mult mai mare decît cel al întregii industrii chimice. În afara acestora se vor cheltui cîteva zeci de miliarde de dolari pentru recuperarea apei potabile din apele uzate, aşa încît afirmaţia că descoperirea şi punerea la punct a unui procedeu pentru obţinerea apei potabile, în cantităţi suficiente şi la un preţ de cost redus, va constitui cea mai spectaculoasă realizare de la sfîrşitul acestui secol, nu apare de loc exagerată.
În paralel cu eforturile ce se depun pentru găsirea unor noi surse de apă, nu sînt lipsite de interes şi cele ce se depun pentru reducerea consumului. Dintr-o analiză mai atentă rezultă că cea mai mare parte din apa consumată în oraşe şi uzine serveşte la evacuarea deşeurilor şi, într-o mică măsură, a căldurii. Pentru astfel de utilizări, cu măsuri adecvate, se poate utiliza şi apa de mare sterilizată.
În prezent, realizarea a două reţele de distribuţie a apei, una pentru apa potabilă şi alta pentru celelalte utilizări este prohibitivă dacă, în viitor, acolo unde aglomerările urbane o cer, ea va trebui înfăptuită recurgîndu-se la reţelele de distribuţie din polimeri, care sînt mai ieftine decît cele din fontă sau oţel şi care vor trebui extinse.
Din punct de vedere economic şi etic, nu apare de loc iraţional ca pentru băut să se desalineze numai apa necesară, iar pentru restul utilizărilor să se folosească apă salină decantată şi sterilizată.
În S.U.A., în numeroase regiuni, reţelele de distribuţie pun la dispoziţia consumatorilor apă sălcie, iar locuinţele sînt echipate în bucătărie cu un mic aparat de desalinare cu membrană, care este închiriat de la o firmă de specialitate şi care serveşte la desalinarea apei necesare pentru băut şi gătit.
Sursele de reducerea consumului de apă al industriei sînt foarte mari şi adaptarea lor este o problemă de ordin pur economic în sensul că, pentru fiecare caz în parte, trebuie analizat dacă costul apei consumate este mai mare sau mai mic decît cel al operaţiilor ce se fac fără apă, cu acelaşi efect tehnologic.
Experţii afirmă că apa industrială, utilizată în prezent în industrie, poate fi înlocuită cu apa de mare sau cu apa sălcie după un tratament corespunzător, în cele mai importante utilizări. În acest sens, principalul consumator de apă industrială, şi anume centralele electrice, care vor consuma în următorii 15 ani circa 1/4 din cantitatea totală de apă continentală şi jumătate din această cantitate peste 25 de ani, pot trece pe apă de mare. De pe acum există în lume un număr destul de mare de rafinării şi centrale termoelectrice care folosesc ca agent de răcire apa de mare. Mai mult chiar, cu ajutorul unor evaporatoare de tipul „Controlled Flash Evaporation System" se obţine apă desalinată din apa de răcire, rezultată din condensatoarele centralelor termice fără consum suplimentar de energie.
O altă cale pentru a economisi apa îl constituie răcirea cu aer. În anul 1969, în S.U.A., s-au montat răcitoare cu aer în valoare de 50 mil. dolari şi, în perspectivă, ritmul utilizării acestora se apreciază că va creşte anual cu 20%, datorită lipsei tot mai acute de apă. Răcitoarele cu aer, ridică costul instalaţiilor, dar cheltuielile de exploatare sînt, în general, mai mici decît în cazul răcitoarelor cu apă.
O altă sursă de economie de apă este agricultura. Omul pentru nevoile proprii consumă zilnic circa 2 litri de apă potabilă. Consumul indirect de apă pe care omul îl necesită pentru obţinerea hranei este uriaş. Astfel, 1 kg de pîine necesită pentru creşterea grîului peste o tonă de apă, iar legumele consumă, în timpul dezvoltării lor, o cantitate de 1000 — 2000 de ori greutatea lor. Reducerea pierderilor de apă în agricultură este o acţiune foarte complexă. În prezent se studiază posibilitatea administrării unei cantităţi mai mici de apă la rădăcina plantelor, în paralel cu îmbunătăţirea absorbţiei acesteia de către rădăcini şi cu reducerea pierderilor prin evaporarea prin frunze. Într-o zi călduroasă de vară, un lan de porumb poate pierde pînă la 10 litri de apă pe metru pătrat prin evaporare. În această direcţie sînt deja de menţionat sorturi noi de cereale cu randamente sporite şi cu un consum mai redus de apă în comparaţie cu sorturile clasice, precum şi obţinerea unor recolte de 4 ori mai mari la aceeaşi cantitate de precipitaţii prin impermeabilizarea solurilor nisipoase pentru a evita infiltrarea apelor meteorice în adîncime.
Şi în problema irigaţiilor se efectuează cercetări extinse. În prezent, a şaptea parte din terenurile de cultură de pe glob sînt irigate şi produc un sfert din recolta mondială, dar din apa introdusă prin irigaţii, numai o foarte mică parte este preluată de plante. În afara unor încercări costisitoare de acoperirea solurilor cu folii de masă plastică prevăzute cu găuri prin care ies tulpinile plantelor, sînt de menţionat culturi interesante în bacuri de beton de mică adîncime, fără sol, numai cu apă şi elemente nutritive care permit obţinerea unor randamente deosebite. În Insula Aruba din Marea Caraibelor există o astfel de cultură de mari proporţii care foloseşte ca sursă de apă, apa de mare desalinată.
Apa desalinată, fiind principala sursă suplimentară de apă atît pentru industrie, pentru agricultură, cît şi în scopuri menajere, extinderea utilizării ei este condiţionată de preţul de revenire. Conform unor calcule făcute în S.U.A., apa pentru irigaţii costă 2,62 dolari pe mia de metri cubi, cea industrială între 7,5 şi 13,2 dolari pe mia de metri cubi, iar cea de uz menajer între 53 şi 167 dolari pe mia de metri cubi. Apa desalinată va reveni în anul 1975, în instalaţii cu o capacitate de producţie zilnică de 19 000—39 000 metri cubi, între 80 şi 106 dolari pe mia de metri cubi.
La capacităţile mari amintite viitoarele uzine de desalinare a apei permit reducerea investiţiei specifice la 132—265 dolari pe metru cub şi zi. Pentru unităţi şi mai mari se apreciază că investiţia specifică va scădea în viitor.
În centrale electrice se poate obţine, simultan, energie electrică la un preţ de 6 dolari pe mia de kWh şi 132 de dolari pe mia de metri cubi. Prin perfecţionarea tehnologiilor actuale de desalinare se apreciază că actualele costuri vor fi, în perspectivă, sensibil diminuate. Pe această linie se înscriu cercetările axate pe separarea sărurilor din apă, prin blocarea efectului de ionizare a apei, pentru care se apreciază că, în perspectivă, va fi necesară o cantitate de energie de 50 de ori mai mică decît cea consumată în prezent cu evaporarea.
În prezent, cercetările în domeniul desalinării apei se duc pe două direcţii diferite şi anume separarea apei de săruri şi separarea sărurilor de apă.

Dezvoltarea industriei chimice în unele ţări din Europa se desfăşoară cu un ritm susţinut. În rîndurile de mai jos se indică principalele obiective atacate în aceste ţări în anul 1970.
Astfel, în Austria la Graz se construieşte o instalaţie de reformare ce urmează să fie pusă în funcţiune în anul 1972, iar la Simmering în apropierea Vienei se construiesc două instalaţii de reformare. Tot în apropierea Vienei la Leopoldau este în curs de terminare montajul a altor două instalaţii de reformare. La Hollein se construieşte o instalaţie de 10 000 t/an clorură de polivinil

expandată pe baza procedeului ICI—Solvay, iar la Schwechat se construieşte o instalaţie de piroliză cu o capacitate de producţie de 70 000 t/an etilenă de către grupul Lurgi cu termen de punere în funcţiune în 1971. În paralel pe aceeaşi platformă se construieşte o instalaţie de anhidridă ftalică de 30 000 t/an prin procedeul BASF, o instalaţie de anhidridă maleică de 6 600 t/an prin procedeul Veba şi o instalaţie de melamină cu o capacitate de 10 000 t/an.

În R. P. Bulgaria, la Burgas, se află în curs de terminare montajul unei instalaţii de 12 000 t/an polistiren realizată cu ajutorul firmei Litwin — Franţa, precum şi o instalaţie de cauciuc sintetic stiren butadienic de 20 000 t/an contractată cu OWC. În paralel, pe aceeaşi platformă, se construieşte cu concursul firmei Hoechst o instalaţie de etilenoxid de 10 000 t/an şi o instalaţie de etilenglicol de 8 900 t/an, prin procedeul Hülls.

La Varna se construieşte o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 630 t/zi prin procedeul ICI, o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 1 100 t/zi prin procedeul Grande Paroisse şi o instalaţie de sulfat de amoniu cu o capacitate de producţie de 850 t/zi prin procedeul ICI, toate contractate cu firmele Coppée-Rust-Gexa şi Humphrey-Glascow. Pe aceeaşi platformă se construieşte şi o instalaţie de reformare a benzinei cu o capacitate de producţie de 630 t/zi prin procedeul ICI, contractată cu firma Humphrey-Glascow.

În R. S. Cehoslovacă, la Most, se construieşte o mare instalaţie pentru obţinerea gazului de sinteză, o instalaţie de solvenţi, precum şi instalaţii pentru obţinerea de compuşi poliuretanici. Tot la Most se construieşte o instalaţie de uree cu o capacitate de producţie de 660 t/zi prin procedeul Stamicarbon.

La Sala se construieşte o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi prin procedeul ICI-Uhde, precum şi o instalaţie de uree de 600 t/zi prin procedeul Stamicarbon contractată, de asemenea cu firma Uhde.

La Bratislava se construieşte o instalaţie pentru obţinerea benzenului cu o capacitate de producţie de 160 000 t/an contractată cu firma Lurgi şi o instalaţie de paraxilen de 40 000 t/an contractată cu firma Humphrey şi Glascow. La Pardubice se construieşte o instalaţie de hidrogenare a fracţiei C_4 cu o capacitate de producţie de 35 000 t/an prin procedeul Bayer contractată cu firma Lurgi, iar la Bratislava se mai construiesc următoarele instalaţii, construite, de asemenea, cu firma Lurgi:

— o instalaţie de separare a aromaticelor prin procedeul Arosolvan cu o capacitate de producţie de 190 000 t/an;

— o instalaţie de dezalchilare cu o capacitate de producţie de 48 000 t/an prin procedeul Houdry;

— o instalaţie de fracţionare a *o*-xilenului cu o capacitate de producţie de 14 500 t/an;

— o instalaţie de fracţionare a etilbenzenului cu o capacitate de producţie de 9 950 t/an;

— o instalaţie de anhidridă ftalică de 15 300 t/an prin procedeul Van Heyden.

La Usti se construieşte o instalaţie de epiclorhidrină cu o capacitate de producţie de 25 t/zi, iar la Novaki o instalaţie de clorură de vinil cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an prin procedeul Hoechst, contractată cu firma Uhde. Tot pe aceeaşi platformă se construieşte o instalaţie de piroliză cu o capacitate de producţie de 70 t/zi, de către firma Uhde pe baza licenţei Messer Griesheim.

În R. D. Germană, la Schwedt se construieşte o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 925 t/an prin procedeul Grande Paroisse, cu concursul firmei Ensa. Pe aceeaşi platformă se construieşte o instalaţie de acrilonitril cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an prin procedeul Sohio, contractată, de asemenea cu Ensa, precum şi o instalaţie pentru separarea aromaticelor cu o capacitate de producţie de 195 000 t/an contractată cu Lurgi.

La Nunchritz se construieşte o instalaţie pentru fabricarea hidrocarburilor fluorurate cu o capacitate de producţie de 20 t/zi prin procedeul Ugine.

La Schkopau se construieşte o instalaţie de anhidridă maleică, cu o capacitate de producţie de 7,7 t/zi, prin procedeul Ruhrol contractată cu Lurgi, o instalaţie de anhidridă ftalică cu o capacitate de producţie de 28 t/zi prin procedeul Von Heyden contractată cu Lurgi şi o instalaţie de cauciuc polibutadienic contractată cu firma Vickers-Zimmer.

La Erkner se construieşte cu concursul firmei Didier Werke o instalaţie pentru separarea aromaticelor, iar la Schwedt o instalaţie de acid tereftalic cu concursul firmei Vickers-Zimmer.

La Zeitz se construieşte o instalaţie pentru obţinerea gazului de sinteză cu concursul firmei Koppers, iar la Schwarzheide se construieşte de către firma Ensa o instalaţie pentru obţinerea hidrogenului cu o capacitate de producţie de 110 000 N metri cubi şi o instalaţie de fabricare a izocianaţilor cu o capacitate de producţie de 22 500 t/an. De asemenea, pe aceeaşi platformă se construieşte o instalaţie de fosgen de 33 000 t/an pe baza engineering-ului livrat de firma Crawford.

La Schkopau se construieşte o instalaţie de polietilenă pe baza licenţei Sinclair/Koppers, cu engineering contractat cu firma Vickers-Zimmer.

În Grecia se construieşte o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 450 t/zi prin procedeul ICI, contractată cu firma Uhde, o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 115 t/zi prin procedeul Uhde contractată cu aceeaşi firmă şi o instalaţie de gaz de sinteză contractată cu firma Koppers. Toate aceste instalaţii aparţinînd firmei Nitrogen Fertilizer se construiesc la Ptolemais. În afara acestora la Pireu se construieşte o instalaţie de acid azotic de 200 t/zi, cu ajutorul firmei PSG şi o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 300 t/zi contractată cu aceeaşi firmă.

În R. P. Ungară la Petfurdo se construieşte o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 500 t/zi prin procedeul Stamicarbon. La Bereuto se construieşte o instalaţie de acetilenă cu o capacitate de producţie de 50 t/zi prin procedeul Montecatini, o instalaţie de clorură de vinil monomer cu o capacitate de producţie de 36 000 t/an prin procedeul Hoechst şi o instalaţie de clorură de polivinil cu o instalaţie de 27 000 t/an pe acelaşi procedeu, ambele contractate cu firma Uhde.

La Kazinbarzika se construieşte o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 200 t/zi, contractată cu firma Uhde, iar la Nyergesuj-Fala se construieşte o instalaţie de fibre poliamidice cu o capacitate de producţie de 2 500 t/an.

La Tiszaszederkeny se construieşte de către firma Sim-Chem pe licenţă ICI o instalaţie de polietilenă cu o capacitate de producţie de 24 000 t/an.

În R. P. Polonă, la Varşovia, se construieşte o mare instalaţie de reformare catalitică, iar la Plock se construiesc următoarele instalaţii:

— o instalaţie de oxid de etilenă de 30 000 t/an, pe procedeul SNAM-Progetti;

— o instalaţie de etilenglicol cu o capacitate de producţie de 34 000 t/an, construită pe bază de licenţă aparţinînd aceleaşi firme;

— o instalaţie de piroliză cu o capacitate de producţie de 74 000 t/an etilenă şi 52 400 t/an propilenă, construită cu ajutorul firmei Linde;

— o instalaţie de hidrogenarea gazolinei construită cu concursul aceleaşi firme;

— o instalaţie de separare a aromaticelor construită cu concursul firmelor Houdry şi Lurgi.

La Tarnow se construieşte o instalaţie de acetilenă cu o capacitate de producţie de 55 t/zi prin procedeul Montecatini, iar la Thorn se construieşte o instalaţie de dimetiltereftalat cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an prin procedeul Witten cu concursul firmei Krupp.

La Wloclawek se construieşte o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 650 t/zi pe baza licenţei Benfield-Topsoe, o instalaţie de acid azotic de 1 980 t/zi pe baza procedeului Grande Paroisse şi o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 2 650 t/zi prin procedeul Kaltenbach, toate construite cu ajutorul firmei Ensa.

Pe aceeaşi platformă se mai construieşte şi o instalaţie de recuperare a hidrogenului cu ajutorul firmei Petrocarbon.

În Uniunea Sovietică la Ufa, se construieşte pe baza procedeului IFP cu concursul firmei Gexa o mare instalaţie catalitică şi o instalaţie de hidrodesulfurare a motorinei.

De asemenea pe aceeaşi platformă se construieşte o instalaţie de hidrocracare cu o capacitate de producţie de un milion de tone anual, pe baza unei licenţe IFP şi BASF şi a colaborării cu firma Gexa, precum şi o unitate pentru obţinerea hidrogenului pe baza unei licenţe Lurgi.

La Omsk se construieşte o instalaţie de unsori consistente cu o capacitate de producţie de 5 000 t/an în colaborare cu firma Tarmac, o instalaţie de obţinerea de derivaţi sulfonici pe baza unei licenţe Castrol şi o instalaţie de epurare a apelor acide proiectată de Petrocarbon şi realizată în colaborare cu firma Sim Chem.

În colaborare cu firma SNAM-Progetti la Moscova se construieşte o importantă instalaţie pentru fracţionarea gazelor, iar la Novo-Ovfinsk se construiesc, în colaborare cu firma Technip-Gexa, pe bază de licenţă IFP următoarele instalaţii: o instalaţie de reformare catalitică şi două instalaţii pentru hidrodesulfurarea motorinei şi a ţiţeiului.

La Cerkassy se construieşte un mare complex petrochimic care cuprinde printre alte instalaţii şi o linie de uree de 60 000 t/an construită pe baza unei licenţe Mitsui Toatsu, precum şi o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 1 200 t/zi construită pe baza unor licenţe Grande Paroisse — Foster Whecler. Pe baza procedeului Kureha Chiyoda se construieşte pe aceeaşi platformă o instalaţie de clorură de polivinil cu o capacitate de producţie de 66 000 t/an.
La Potolsk se construieşte cu concursul firmei Mitachi, folosind procedeul Sohio Asahi, o instalaţie de acrilonitril cu o capacitate de producţie de 55 000 t/an, iar la Nevinomisk se construieşte pe baza unei licenţe Kellogg o instalaţie cu o capacitate de producţie de 1 360 t/zi.
La Kemerovo se construieşte o instalaţie de caprolactamă cu o capacitate de producţie de 150 t/zi folosind procedeul Stamicarbon, iar la Erevan se construieşte o instalaţie de acid acetic de 35 000 t/an pe baza unei licenţe British Petroleum, şi a engineering-ului asigurat de firma Power Gas.
La Moghilev se construieşte o instalaţie de dimetiltereftalat cu o capacitate de producţie de 59 400 t/an pe baza procedeului Witten, precum şi o instalaţie de poliesteri pe baza procedeului ICI contractată cu Polyspinners.
La Novopolsk se construieşte o instalaţie de paraxilen de 44 000 t/an pe baza procedeului ICI, iar la Grodinsk o instalaţie de caprolactamă de 150 t/zi pe baza procedeului Stamicarbon. Tot la Grodino se construieşte o instalaţie de amoniac de 350 t/zi pe baza procedeului Montecatini.
La Kazan se construieşte o instalaţie de peroxizi organici cu o capacitate de producţie de 2 350 t/an pe baza unei licenţe Noury, o instalaţie de etilenoxid de 60 000 t/an pe baza unei licenţe Japan Catalitic şi o instalaţie de etilenglicol cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an pe baza aceleaşi licenţe.
La Gorki se construieşte o instalaţie de clorură de vinil monomer de 33 000 t/an pe baza unei licenţe Stauffer, proiectarea fiind făcută de Speichim, pornind de la dicloretan. În paralel se construieşte pe acelaşi amplasament şi o instalaţie de clorură de vinil monomer de 31 000 t/an din acetilenă pe baza unui procedeu PSG şi a proiectelor întocmite de Speichim.
La Sterlitmasc se construieşte o instalaţie de glicerină sintetică cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an pe baza unei licenţe Solvay, iar la Djerjinsk o instalaţie de clorură de vinil monomer de 30 000 t/an pe baza unei licenţe PSG, şi a proiectării Speichim.
La Kirovakan se construieşte o instalaţie de melamină de 10 000 t/an pe baza procedeului Montecatini şi o instalaţie de acid cianhidric de 4 500 t/an pe baza unei licenţe japoneze.

★ ★ ★

În Ungaria, la Petfürdo, se construieşte un mare complex de îngrăşăminte cu azot. Acesta va cuprinde o fabrică de uree cu o capacitate de 600 t/zi, ce se realizează cu asistenţa tehnică a firmei belgiene Coppell-Rust şi care costă 20 milioane dolari, şi o uzină de îngrăşăminte nitrofosfatice de 2 200 t/zi. Proiectarea şi ingineria acesteia din urmă este asigurată de societatea Wellman Lord. Fabrica de amoniac de 1 000 t/zi va fi realizată de firma Kelloyg şi urmează să producă în 1974.
Cu această nouă uzină producţia totală de uree va ajunge anual la 2 233 000 t.

★

Producţia fabricii de metiletilcetonă de la Bayway — S.U.A. urmează să crească cu 40%, ajungînd astfel la 92 000 t. Noile construcţii vor fi gata pînă în 1972, cînd este prevăzută darea în funcţiune a noilor instalaţii.

★

În Australia, la Port Warrender, este în construcţie un mare combinat pentru obţinerea aluminei din bauxită, cu o capacitate de 1,25 mil. t/an, ce se realizează cu ajutorul tehnic al unei firme specializate din S.U.A. Întregul complex va costa 330 mil. dolari şi urmează a fi gata cel mai tîrziu pînă la începutul anului 1974.

★

În S.U.A., la Geismar, este în construcţie o instalaţie pentru producerea metildifenilendiisocianatului. Aceasta va avea o capacitate de 37 000 t anual şi este prevăzut a începe să producă în 1972.

★

În Brazilia, la Santos, a fost dat în funcţiune un nou complex de îngrăşăminte. Aici se vor produce anual 1,34 mil. t îngrăşăminte, şi anume: amoniac anhidru-acid azotic, azotat de amo' niu soluţie şi granulat, acid sulfuric, acid fosforic şi fosfat diamoniacal.

★

În perioada 1971—1975, Polonia va investi în industria chimică 1,2 bilioane dolari, cu 43% mai mult decît în anii 1966—1970. Spre deosebire de cincinalul în curs, în care industria de îngrăşăminte a avut prioritate, în viitorul cincinal se va dezvolta cu precădere industria petrochimică. Astfel, pentru rafinării de petrol se vor aloca circa 184 mil. dolari, pentru industria petrochimică, circa 213 mil. dolari, pentru industria fibrelor sintetice — 160 mil. dolari, iar pentru cea a cauciucului sintetic 70 mil. dolari. Caracteristic acestei perioade este faptul că materia primă de bază pentru industria chimică va deveni petrolul şi nu cărbunele ca mai înainte. În 1969, petrolul, ca materie primă, a constituit 30% (circa 6,5 mil. t), în timp ce cărbunele, 40% circa 8 mil. t). În 1975, petrolul va reprezenta mai mult de jumătate din materia primă pentru industria chimică, adică 14 mil. t.

★

La Rieme, în Belgia, a început construcţia unei noi fabrici de acid sulfuric, cu o capacitate zilnică de 1 350 t pe o singură linie de fabricaţie, fiind cea mai mare de acest fel din Europa Occidentală. Aceasta va lucra după procedeul Ugine-Kuhlmann, utilizînd ca materie primă sulful lichid.

★

În Coreea de Sud, la Ulsan, este în construcţie o fabrică pentru obţinerea acrilonitrilului.
Capacitatea de producţie anuală va fi de 28 000 t/an, metoda de lucru fiind cea pusă la punct de firma Badger. Proiectarea, livrarea şi montarea utilajelor, precum şi punerea în funcţiune vor fi asigurate de societatea Sybetra. Construcţia a început la sfîrşitul anului 1969 şi va fi gata în trimestrul III al anului 1971.
Investiţiile sînt evaluate la 21 mil. dolari.

★

În S.U.A. sînt în construcţie două mari fabrici pentru obţinerea anhidridei ftalice, şi anume; una la Texas City şi cealaltă la Cicago, fiecare cu o capacitate de 60 000t/an. Ambele vor lucra după procedeul BASF, care foloseşte ca materie primă ortoxilenul.

★

În cadrul complexului de îngrăşăminte complexe de la Huelva, Spania, este prevăzut a se construi cea de-a doua instalatie de acid fosforic de cale umedă, ce urmează a lucra după procedeul Prayon. Aceasta va avea o capacitate de 100 000 t/an acid fosforic şi va fi dată în funcţiune la sfîrşitul anului 1971.
Valoarea investiţiilor este de 250 mil. franci belgieni şi se realizează în colaborare cu societatea franceză Speichim şi cu cea belgiană Coppel-Rust.

★

La Travaux, în Franţa, se construieşte o nouă fabrică pentru obţinerea derivaţilor clorurati ai metanului, şi anume: clorura de metil, clorura de metilen, cloroformul şi tetraclorura de carbon. Instalaţia, una dintre cele mai mari de acest fel, va intra în funcţiune în 1971 şi va aplica un procedeu pus la punct de societatea Solvay.

★

În Norvegia, la Koppera, se construieşte un cuptor electric de 25 000 kW pentru obţinerea siliciului metalic, cel mai mare din lume. Acesta va costa 4,5 mil. dolari şi urmează să producă în trimestrul doi al anului 1972.
Constructorul principal este societatea Union Carbide, specializată în industria siliciului, a magneziului şi a aliajelor acestora.

★

La Ludwigshafen — Republica Federală a Germaniei — este în construcţie o instalaţie pentru fracţionarea aerului, una dintre cele mai mari de acest fel. Noua instalaţie va produce 40 000 m^3 oxigen/h, 110 000 m^3 azot/h şi 1 200 m^3 argon/h. Intrarea în funcţiune va avea loc în 1971 şi va permite obţinerea oxigenului de puritate 99,5%. Costul total al instalaţiei, care se realizează de firma Linde, este de 30 mil. DM.

★

În Bulgaria, la Velingras, a început să producă instalaţia de valorificare a deşeurilor rezultate la fabricarea celulozei. Vor rezulta anual 4 500 t/an ulei de tal şi 2 600 t colofoniu. Cea mai mare parte a producţiei se exporta în Anglia, în Austria şi în Portugalia.

★

În Spania, la Ciudad Rodrigo, este în construcție o fabrică pentru obținerea uraniului, care va prelucra anual 300 000 t minereu. Aceasta este asemănătoare cu instalația existentă la Andujar, care aparține Comitetului Național de Energie Nucleară. Nu se menționează date în legătură cu procedeul aplicat.

★

Producția globală de materiale plastice a Franței a crescut în anul 1969 cu 35%, ajungînd la 1 350 000 t, față de 1 000 000 t, în anul 1969. Consumul a crescut, de asemenea, simțitor, de la 1 090 000 t în 1968, la 1 400 000 t în 1969, fiind în medie de 28 kg pe cap de locuitor, față de 22 kg cît fusese.
În continuare se indică în mii t, producția, consumul, importul și exportul din ultimii patru ani.

	1966	1967	1968	1969
Producția	790	890	1 000	1 350
Consumul	860	960	1 090	1 400
Deficitul	68	70	90	50
Importul	268	310	400	490
Exportul	200	240	310	440

★

În Ucraina, la Severodonezk, este în construcție o fabrică de 20 000 t/an pentru obținerea hexadiaminei acidului adipic, materie primă pentru nailon 66. Aceasta va costa 80 mil. DM și va intra în funcțiune în 1973.
Instalația se realizează cu ajutorul firmei BASF.

★

În Algeria, se construiesc două mari instalații pentru obținerea butanului și a propanului, una situată la Hassi — Messaoud, cu o capacitate anuală de 365 000 t. și cealaltă la Mas al Sur, de 585 000 t. Ambele se realizează cu ajutorul tehnic al firmei Fluor Int.

★

La Manilia — Filipine Societatea Krebs construiește o instalație pentru obținerea a 3 000 t/an apă oxigenată de 35%, prin electroliza acidului sulfuric. Aceasta va costa 10 mil. franci și va fi dată în folosință în 1972.

★

În Turcia, la Izmir, sînt în curs de realizare două instalații pentru fabricarea cauciucului sintetic. Una va produce 13 500 t/an *cis*-polibutadienă, iar cealaltă 32 150 t stiren-butadienă. Investițiile vor fi de 25 mil. dolari, darea în funcțiune fiind prevăzută pentru luna martie 1972. Constructorul principal este societatea franceză Heurtey.

★

În Islanda, la Reykjavik, a început să producă la întreaga capacitate, de 33 000 t/an, prima fabrică de aluminiu. Aceasta urmează să se dezvolte în continuare, ajungînd la sfîrșitul anului 1970 la 44 000 t, iar în 1972, la 76 000 t.

★

Un nou complex petrochimic, în valoare de 100 mil. dolari se construiește în Argentina, la Bahia Blanca. Proiectarea și construcția instalațiilor se realizează cu ajutorul tehnic al firmei Chemico. Se prevede să se fabrice etilenă, produse clorosodice, oxid de etilenă, oxid de propilenă, glicoli, polietilenă de densitate mare, clorură de vinil monomer și solvenți cloruraţi.
Prima instalație va intra în funcțiune în 1972, iar în 1973 toate fabricile vor lucra la capacitatea planificată.

★

În Polonia, este prevăzut a se investi în 1970, pentru ridicarea potențialului de producție a industriei chimice, circa 13,5 miliarde zloți. Ca urmare producția acestui sector va crește cu 13%, atingînd o valoare de peste 125 miliarde zloți.
Peste 54% din valoarea acestor investiții sînt alocate industriei de îngrășăminte, a produselor pentru protecția plantelor, a fibrelor sintetice, a materialelor plastice și a cauciucului.
Dintre principalele obiective ale acestui an se menționează:

— fabrica de îngrășăminte complexe de la Police, cu o capacitate de 230 000 t/an;

— extinderea combinatului petrochimic de la Plock, prin construirea celei de-a treia instalații pentru distilarea petrolului;

— terminarea construcției minelor de sulf de la Zeziorko și de la Grzybow;

— darea în funcțiune a primei instalații de fibre artificiale din cadrul uzinei de la Gorzow;

— intrarea în producție a fabricii de țevi din PVC din cadrul complexului de la Jaslo, precum și extinderea cu încă 3 300 t cauciuc a instalației de la Oswiecim;

— uzina de lacuri și vopsele de la Wloclawek.

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Compararea unor date recente privind desorbția alcanilor normali de pe site moleculare de tip 5A. În mod uzual, desorbția în faza gazoasă a *n*-alcanilor de pe un pat fix de site moleculare de tip 5A se face prin deplasarea acestor alcani cu o substanță de purjare, care apoi este separată de *n*-parafine. Recent (1969) în trei lucrări apărute concomitent s-a descris desorbția *n*-alcanilor folosind drept material de purjare un alt alcan cu masă moleculară mai mică.
În articol se face o discuție a metodelor propuse în lucrări. Comparația directă a fost făcută pentru presiunea de 2,5 atm, *n*-tetradecan reținut pe strat, *n*-hexan material de purjare și temperaturile de 700 și 800°F. Rezultatele și datele preconizate sînt concordante în două cazuri, dar nu cu preconizările celei de a treia metodă.

Phillips, J. R. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **9**, nr. 3, iul. 1970, p. 484—485.

Difuzia unor amestecuri binare de gaze în catalizatori. După indicarea principiilor fundamentale ale difuziei binare sînt prezentate cercetările experimentale referitoare la difuzia gazelor CO și H_2 față de N_2 respectiv O_2, în doi catalizatori de prorozitate diferită, la temperaturi cuprinse în domeniul $-80 \ldots +180$°C. S-a constatat că procedeele de măsurare staționare și nestaționare dau valori concordante numai la temperaturi ridicate. Neconcordanța în domeniul temperaturilor scăzute se atribuie unor fenomene de absorbție. Amestecurile binare de gaze cu mase moleculare diferite prezintă, într-un larg domeniu de presiune, o difuzie neechimoleculară.

Haug, N., Pfensig, H. U., Schütt, E. și Wiesmann, U., Chem. Ing. Tech., **42**, nr. 16, aug. 1970, p. 1 023—1 030.

Chemosorbția A β_2-azotului pe wolfram. Cinetica adsorbției și desorbției. Este bine cunoscut faptul că analiza și interpretarea spectrelor de desorbție nu este o problemă simplă și în această categorie intră chiar și desorbția azotului de pe wolfram care a fost îndelung studiată în ultima decadă. În mod special, sistemul N_2-W prezintă dificultăți datorită rezoluției slabe care se poate obține la separarea vîrfurilor β_1 și β_2. O îmbunătățire esențială a putut fi făcută prin simulare pe un calculator numeric, pe baza spectrelor înregistrate, însă aceasta presupune cunoștințe esențiale asupra cineticii procesului. Dacă nu se poate stabili ordinul reacției, simpla localizare a maximului poate fi îndoielnică și lipsită de sens.
Calea abordată de autori în vederea eliminării acestor dificultăți a fost ca, pe cale experimentală, să separe maximul β_2 care,

la rîndul lui, să permită definirea maximului β_1. În lucrările respective s-au verificat o serie de separări a maximului β_2 în scopul verificării existenței unei reacții de ordinul doi la desorbție.

Ricca, F., Medana, R. La Ricerca Scientifica, **39**, nr. 7–9,iul.-sept. 1970, p. 563–568.

Cinetica oxiclorurării etilenei. A fost studiată oxiclorurarea în fază gazoasă a etilenei la 1,2-dicloretan, la 180°C, folosind drept catalizator clorură de cupru (II) depusă pe alumină. Un studiu statistic referitor la influența parametrilor asupra selectivității oxiclorurării etilenei la 1,2-dicloretan a arătat că viteza de reacție descreşte cu micşorarea presiunii parțiale a etilenei şi oxigenului, dar este independentă de presiunea parțială a acidului clorhidric. Un număr de ecuații de viteză de reacție de tip Hougen-Watson au fost testate cu date experimentale. Aceste modele au fost bazate pe două mecanisme de reacție generală. Modelul vitezei de reacție bazat pe reacția la suprafață între etilenă şi oxigen pentru a forma un oxid de etilenă intermediar, ca etapă determinantă de viteză, s-a dovedit a fi cel mai corespunzător cu datele experimentale, pe cînd mecanismul bazat pe reacția Deacon nu s-a dovedit concordant cu aceste date. Energia de activare pentru expresia vitezei de reacție este de 29,5 kcal/mol.

Carrubba, R. V. şi Spencer, J. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **9**, nr. 3, iul. 1970, p. 414–419.

Despre mecanismul şi cinetica reacției α-oxizilor cu bioxidul de carbon. Studiul cineticii reacției epiclorhidrinei cu bioxidul de carbon a arătat că reacția este de ordinul întîi raportat la epiclorhidrină şi catalizator, iar de ordinul zero raportat la bioxidul de carbon.

Activitatea catalitică a sărurilor cuaternare de amoniu depinde de natura anionului corespunzător şi scade în seria $Cl^- > Br^- > I^-$ la desfăşurarea reacției în dizolvanți aprotici.

Activitatea catalitică a clorurilor de tetraalchil-amoniu şi tetraalchil-fosfoniu nu depind de natura cationului sării. În dizolvanți aprotici, viteza reacției epiclorhidrinei cu bioxidul de carbon variază invers cu valoarea constantei dielectrice a dizolvantului.

Gradul şi natura influenței substanței donoare de protoni depinde de aciditatea sa, de concentrație şi de natura anionului sării utilizate drept catalizator.

Şapiro, A. L., Liubovskii, I. S., Romanova, V. I. şi Levin, S. Z., J. Org. Him., **6**, nr. 7, iul. 1970, p. 1366–1371.

Un model matematic pentru cinetica clorurării benzenului. Cu ajutorul unor încercări experimentale şi a unui calculator analog a fost stabilit un model matematic pentru reacțiile de substituție la clorurarea benzenului pînă la tetraclorbenzen. Acest model nu dă indicații asupra vitezei absolute de reacție, ci numai asupra raporturilor între constante de viteză.

Hörig, H. J. şi Förster, D., Chem. Techn., (Berlin), **22**, nr. 8, aug. 1970, p. 460–461.

Oxidarea amoniacului pe un catalizator mixt la presiune ridicată. S-a studiat procesul de oxidare a amoniacului folosindu-se cataliza în două trepte în scopul obținerii de randamente ridicate în oxizi de azot. Prima treaptă constă dintr-un catalizator de platină, iar cea de-a doua dintr-un catalizator de fier–crom (93% Fe_2O_3, 7% Cr_2O_3). Cercetările s-au efectuat într-o instalație continuă pentru treapta întîia la 250–270°C, utilizînd şapte site de platină, iar pentru treapta a doua, un strat de catalizator avînd o înălțime cuprinsă între 120 şi 270 mm, la o temperatură de contact de 1 150°K şi la o presiune de 5 şi 10 atmosfere. S-a stabilit dependența gradului de conversie a amoniacului de înălțimea stratului de catalizator de fier–crom. Creşterea înălțimii acestui strat de catalizator de la 120 la 270 mm duce la o creştere a conversiei amoniacului la 5 atm, de la 91 la 97%, iar la 10 atm, de la 87 la 94,5%.

Zasorin, A. P., Kleşev, N. F. şi Atroşenko, V.I., Him. Promişl., nr. 7, iun. 1970, p. 513–514.

Hidrogenarea alchinelor pe catalizatori de rodiu în diferite medii. Au fost hidrogenate alchine $C_6 - C_8$ pe catalizatori 5% $Rh/BaSO_4$ şi negru de rodiu în etanol 96%, respectiv în soluții alcoolice de 0,1 n HCl şi 0,1 n KOH, la 30°C.

Sînt date vitezele de hidrogenare a triplei legături, precum şi diferența de potențial a catalizatorului (ΔE) folosind $Rh/BaSO_4$ la 30°C, pentru *n*-1-hexină, *n*-1- şi *n*-3-heptină, *n*-1-, *n*-2-, *n*-3- şi *n*-4-octină în cele trei medii. Asupra vitezei de hidrogenare a alchinelor $C_6 - C_8$ în prezența catalizatorilor de Rh are influență atît structura chimică a substanței supuse hidrogenării, precum şi mediul în care se efectuează hidrogenarea.

Sokolskaia, A. M., Şoşenkova, V. A., Riabinina, S. A. şi Sokolskii, D. V., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Him. **192**, nr. 3, mai 1970, p. 577–579.

Catalizatori neplatinici pentru oxidarea amoniacului. S-a cercetat relația dintre metoda de preparare şi activitatea catalitică a catalizatorilor neplatinici utilizați pentru oxidarea amoniacului, în special efectul acestora asupra gradului de conversie a NH_3 în NO. Pentru catalizatorii pe bază de Fe_2O_3, adaosul optim de promotor este de 5% Bi_2O_3. MgO şi Cr_2O_3 exercită, de asemenea, efecte favorabile ca promotori de reacție. În cazul catalizatorilor pe bază de oxizi de cobalt se indică utilizarea drept promotor a Bi_2O_3 şi $MgO \cdot Cr_2O_3$. Concentrația optimă a NH_3 în amestecul amoniac-aer este de 11% volumetrice, asigurînd gradul maxim de conversie la care un debit de 400 l/h corespunde unei încărcări de 45 kg $NH_3/m^2.h$. Temperaturile optime de lucru sînt cuprinse între 765 şi 890°C pentru catalizatorii de bază de Fe_2O_3 şi de 635–700°C pentru cei pe bază de oxid de cobalt.

Novak, M. şi Vosolsobě, J., Chem. Průmysl, **20 (45)**, nr. 7, iul. 1970, p. 316–322.

Spectrele IR ale catalizatorilor şi moleculelor adsorbite. Comunicarea 12. Adsorbția şi descompunerea izopropanolului pe un catalizator mixt de oxizi de nichel şi de aluminiu. S-a studiat spectral adsorbția şi descompunerea alcoolului izopropilic pe suprafața unui catalizator mixt de oxizi de nichel şi de aluminiu şi protoxid de nichel în intervalul de temperatură 20–400°C.

Izopropanolul formează pe suprafața catalizatorului un complex slab adsorbit (prin intermediul legăturilor de hidrogen), complex cu legături coordinative şi structură izopropilică şi carbonato-carboxilică. Acest izopropanol chimiosorbit se transformă în acetonă prin intermediul unui complex cu legătură coordinativă sau structură izopropilică, acetona desorbindu-se şi trecînd imediat în faza gazoasă. Hidrogenul favorizează transformarea alcoolului chimiosorbit într-o formă slab adsorbită a acetonei. Structurii carbonato-carboxilice i se datorează reacțiile secundare de descompunere ale alcoolului.

Au fost obținute caracteristicile termodesorbției, corespunzînd formelor diferite de adsorbție ale izopropanolului pe suprafața catalizatorului.

Iakerson, T. I., Daniuşevskii, V. I., Lafet, L. I. şi Rubinştein, A. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Seria Him., nr. 7, iul. 1970, p. 1559–1565.

INGINERIE CHIMICĂ

Transport simultan de materie şi căldură pe suprafața exterioară a particulei de catalizator. Considerînd, în mod simplificat, că reacțiile catalitice heterogene au loc numai la suprafața particulei de catalizator, în lucrare sînt discutate diferite concepții de modele pentru descrierea transferului de materie şi de căldură între catalizator şi gaz în cazuri staționare şi nestaționare.

În final sînt indicate rezultate experimentale de difuzie exterioară în cazul unor reacții chimice exoterme.

Hlaváček, V., Chem. Ing. Tech., **42**, nr. 16, aug. 1970, p. 1017–1023.

Metodă de calcul pentru procesul de spălare în trepte a precipitatelor de la filtre. Procedeele de spălare în contracurent a precipitatelor sînt deosebit de eficiente, deoarece permit obținerea unor soluții cu concentrații ridicate. În funcție de utilajele utilizate şi de tehnica de lucru, ele se pot clasifica în următoarele variante: 1) spălarea în decursul căreia scăderea concentrației substanțelor solubile în precipitat are loc într-un utilaj cu agitare, iar separarea suspensiei pe filtru; 2) spălarea pe un singur filtru în mai multe trepte; 3) spălarea atît într-un utilaj cu agitare, cît şi pe filtru. În articol se dau expresiile matematice şi o metodă de calcul pentru proiectarea instalațiilor de spălare în contracurent, în care spălarea precipitatelor se efectuează într-un aparat cu agitare şi apoi pe filtru.

Krugleakov, P. M., Izv. Vîssih Ucebn. Zavadenii, Him. i him tehnol. **13**, nr. 6, 1970, p. 902–906.

COROZIUNE

Protecţia anticorosivă în industria chimică. Protecţia anticorosivă a pereţilor interiori ai aparatelor chimice. Se prezintă modalităţile de aplicare şi protecţia anticorosivă pe care o conferă pereţilor interiori ai aparaturii chimice o serie de straturi metalice.
Comportarea straturilor de nichel depinde în principal de conţinutul în fosfor, precum şi de posttratamentul termic. Se sugerează domeniile de aplicare (în industria chimică şi alimentară. Costul protecţiei este de 4,65 M/mm².
Straturile de crom pot fi realizate fie ca strat de crom pur, fie ca zonă superficială cromată prin difuzie.
Se dau domeniile de utilizare (atmosferă, apă inclusiv apă de mare, gaze, amoniac umed şi uscat, hidrocarburi etc.), la temperaturi care pot atinge 850°C. Utilizarea structurilor de plumb este bine cunoscută din literatură; se dau principalele domenii de utilizare. Stabilitatea titanului, chiar în condiţii extreme — apă regală, soluţii de $FeCl_3$, medii puternic alcaline etc. — îl recomandă pentru condiţii puternic agresive.
Se obţin rezultate bune şi la suprafeţele titanate prin difuzie. Se mai discută comportarea straturilor de staniu, zinc, aluminiu, precum şi a unor anumite protecţii organice.
Fischer, H. W., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 6, iun. 1970, p. 341–345.

Studiul rezistenţei la coroziune a oţelurilor inoxidabile modificate cu ceriu şi zirconiu. S-a cercetat prin metoda potenţiometriei dinamice influenţa pe care o exercită modificarea oţelurilor inoxidabile cu ceriu şi zirconiu asupra stabilităţii lor la coroziune în soluţii de acizi clorhidric, azotic şi azotos cu adaosuri de acid clorhidric, la temperatură ambiantă şi la temperaturi mai ridicate. S-a stabilit că acţiunea adaosurilor de modificare diferă în funcţie de tipul oţelului inoxidabil modificat şi de natura mediului agresiv. Adaosurile de ceriu îmbunătăţesc stabilitatea la coroziune în mediu de acid clorhidric a oţelurilor de tipul Cr18Ni9 şi Cr18Ni12Mo3, iar cele de zirconiu a oţelurilor Cr29Ni28Mo3. În mediu de acid azotic şi de acid azotos şi clorhidric, oţelurile modificate cu ceriu şi zirconiu prezintă o scădere a domeniului de pasivare.
Lisogor, A. I. Bogaceva, N. A. şi Gavrilova, Z. P., Ucr. Him. J., **36**, nr. 8, aug. 1970. p. 844–848.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Posibilităţi de ameliorare a calităţii azotatului de amoniu şi de calciu. Pe baza unor studii şi cercetări experimentale efectuate la scară industrială într-o unitate productivă din R. P. Polonă s-au stabilit următoarele condiţii necesare pentru îmbunătăţirea calităţii azotatului de amoniu şi de calciu: construirea unor evaporatoare de mare eficacitate, care să asigure concentrarea soluţiei de NH_4NO_3 pînă la 99–99,5%; creşterea temperaturii topiturii înainte de granulare pînă la 160–170°C; utilizarea pentru răcirea granulelor a aerului climatizat, care să permită scăderea temperaturii procesului finit sub 32°C; adăugarea în topitură a unor antiaglomeranţi (sulfat de amoniu, sulfat de aluminiu, sulfat de magneziu ş.a.) şi a unor substanţe superficial active; utilizarea pentru operaţia de pudrare a făinii de var cu o granulaţie sub 30 μ; înlocuirea sacilor din hîrtie prin saci din polietilenă. Se impun, de asemenea, anumite măsuri pentru modernizarea instalaţiilor actuale. Se dă schema de principiu a unei instalaţii modernizate.
Sorich, B., Chemik, **23**, nr. 6, iun. 1970, p. 215–208.

Mecanismul formării granulelor de îngrăşăminte complexe în strat fluidizat. Se propune o metodă de calcul pe baza căreia se poate determina (în greutate) cantitatea picăturilor de acid fosforic care se neutralizează în cădere liberă cu un amestec de amoniac–aer în timpul procesului de obţinere a îngrăşămintelor complexe de tip NP. S-a stabilit că factorii principali care influenţează procesul sînt: dimensiunile picăturilor de acid fosforic; densitatea stratului fluidizat; viteza transportului de masă în sistemul gaz-lichid. Rezultatele teoretice obţinute prin metoda de calcul propusă au fost confirmate experimental într-o instalaţie de laborator.
Kiselnikov, V. N. Demşin, V. I. Ovcinovikov, L. N. Kruglov, V. A., Suhov N. I. şi Sirokov, S. G., Izv. Vissih Uiebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **13**, nr. 6, 1970, p. 909–913.

Influenţa vitezei de alimentare cu clor asupra procesului de clorurare a apatitei în săruri topite. S-a cercetat clorurarea concentratelor de apatită cu clor gazos, la temperatura de 850°C, în clorură de sodiu topită, în care s-a adăugat cărbune cu rol de reducător. Procesul duce la obţinerea unei serii de polifosfaţi, în funcţie de durata procesului în mediu topit, formîndu-se ionii $P_2O_7^{4-}$; $P_3O_{10}^{5-}$ $P_4O_{13}^{6-}$. Nu s-a constatat formarea clorurilor de fosfor. Desfăşurarea procesului este limitată de începerea reacţiei dintre clorul adsorbit la suprafaţa particulelor de cărbune şi fosfaţii din topitură şi, din acest motiv, viteza de admisie a clorului nu influenţează sensibil cinetica reacţiilor de formare a polifosfaţilor. S-a dedus o ecuaţie care permite calculul intensităţii reacţiilor ce au loc în cazul tehnologiei cercetate.
Teterevkov, A. I., Pecikovski, V. V. şi Borisova, N. V., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol. **13**, nr. 6, 1970' p. 827–830.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Utilizarea schimbătorilor de ioni de tipul amfoliţilor pentru extracţia şi separarea metalelor. Schimbătorii de ioni amfoteri care conţin în structura lor atît grupări bazice, cît şi grupări acide constituie agenţi de adsorbţie selectivi, care se utilizează în diferite procese hidrometalurgice în vederea extracţiei şi separării unor metale. De asemenea, proprietăţile de complexare ale amfoliţilor manifestate în mediile neutre şi slab acide sînt aplicate pentru purificarea avansată a soluţiilor de săruri metalice, pentru concentrarea şi separarea metalelor. Sînt prezentate o serie de exemple privind utilizarea schimbătorilor de ioni amfoteri în tehnologia metalelor neferoase şi rare.
Popov, A. N. şi Kononov, I. S., J. Vses. Him., Obscestva im. D.I. Mendeleeva, **15**, nr. 4, 1970 p. 414–419.

Utilizarea extracţiei pentru obţinerea şi separarea elementelor rare. Se analizează comparativ aplicarea procedeelor bazate pe extracţie pentru valorificarea industrială a unor metale rare şi se arată că extracţia constituie în prezent cea mai indicată tehnologie pentru extragerea şi separarea unor metale rare cum sînt: rubidiul şi cesiul, galiul şi indiul, scandiul, ytriul şi lantanidele ş.a. Sînt indicate caracteristicile fundamentale ale metalelor rare care influenţează în mod decisiv posibilităţile de aplicare a procedeelor bazate pe extracţie şi, în special, capacitatea acestora de a forma compuşi de coordinaţie cu reactivii organici.
Bolşakov, K. A. şi Korovin, S. S., J. Vses. Him. Obscestva im D.I. Mendeleeva, **15**, nr. 4, 1970, p. 380–387.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Hidroxizi alcalini puri. Sînt analizate posibilităţile tehnice de obţinere a hidroxizilor de sodiu şi de potasiu de înaltă puritate. Se prezintă schema unei instalaţii de laborator pentru electroliza soluţiilor tehnice de hidroxizi alcalini. Electroliza, efectuată cu catozi de mercur pur şi anozi de platină, duce la obţinerea unor soluţii alcaline de puritate ridicată. Aceste soluţii se concentrează într-un evaporator special, iar produsele solide rezultate se purifică în continuare prin topire zonară. În final rezultă monohidraţii hidroxizilor alcalini, $NaOH \cdot H_2O$ şi $KOH \cdot H_2O$, cu un conţinut de metale grele (Fe, Ni, Cu, Ag, Cd, Zn, Mn, Pb, Hg, Ca, Mg) de ordinul 10^{-5}–10^{-6} %. Anionii PO_4^{3-} şi F^{1-} apar în concentraţii de $1 \cdot 10^{-5}$ şi $1 \cdot 10^{-4}$%, iar metalele alcaline K şi Na în concentraţii de $1 \cdot 10^{-3}$–$1 \cdot 10^{-4}$%.
Vepřek, Šiška, J., Eckschlager, K. şi Ettel, V., Chem. Prûmysl, **20 (45)**, nr. 7, iul. 1970, p. 312–316.

Proprietăţile electrice ale fosfurii de galiu obţinute prin topire zonară. În prezent, cele mai mari cristale de fosfură de galiu se obţin prin topirea zonară fără creuzet a lingourilor policristaline de GaP, rezultate în urma sintezei directe dintre elementele componente. În decursul procesului de zonare fără creuzet are loc o purificare intensă a materialului de carbon. Începînd de la temperatura ambiantă şi mai sus, mobilitatea electronilor din cristalele de GaP este determinată în primul rînd de dispersia acestora survenită în urma oscilaţiilor acustice şi optice ale reţelei cristaline. Dispersia datorită impurităţilor devine considerabilă numai în cazul existenţei unor concentraţii a centrilor de ionizare de peste 10^{18} cm^{-3}. Cristalele purificate prin topire zonară fără creuzet prezintă caracteristici electrice corespunzătoare pentru utilizarea în fabricarea dispozitivelor semiconductoare.
Ilin, I. L., Şorokin, V. S. şi Iaskov, D. A., Neorgan, Materiali, **6**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 232–1 238.

Efectul de compensare în amestecuri de semiconductoare organice. Au fost determinate conductivitatea specifică şi energia de activare pentru o serie de amestecuri mecanice a două semiconductoare organice stabile din punct de vedere chimic şi care nu acţionează între ele. Datele obţinute confirmă valabilitatea unui „efect de compensare" ca rezultat al „legii logaritmice a amestecurilor" a lui Lichtenecker, în formă generalizată.

Ulbert, K., Aust., J. Chem., **23**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 347–1 950.

RADIOCHIMIE

Mecanismul polimerizării cu radiaţii a monomerilor vinilici în prezenţa unor adaosuri de mineralizare. S-a cercetat copolimerizarea iniţială cu raze γ a stirenului şi metacrilatului de metil la temperatură ambiantă în prezenţa unor adaosuri de silicagel şi de oxid de magneziu şi a unor solvenţi avînd diferite structuri electronice.

În aceste condiţii viteza copolimerizării creşte considerabil în prezenţa adaosurilor de silicagel şi, într-o măsură mai mică, în prezenţa celor de oxid de magneziu. Influenţa solvenţilor asupra procesului nu este influenţată de natura lor electronică. Constantele de copolimerizare în cazul copolimerizării cu radiaţii γ sînt apropiate de cele stabilite pentru copolimerizarea cu radicali. S-a ajuns la concluzia că polimerizarea iniţială cu radiaţii γ decurge pe baza unui mecanism cu radicali, iar activizarea datorită mineralizatorilor se explică prin formarea pe suprafaţa particulelor acestora a unor defecte provocate de radiaţii, avînd structură de radicali.

Kornienko, T. P. şi Zelenciukova, T. G., Teoreticesk. i. Experim. Him., **6**, nr. 4, iul.-aug, 1970, p. 553–556.

CHIMIE ORGANICĂ

Despre mecanismul acţiunii ozonului asupra aldehidelor. În urma reacţiei ozonului lipsit de oxigen (O_3/Ar), cu aldehide se formează peracizi. S-a studiat reacţia acetaldehidei cu sistemul O_3/Ar la −70°C, la o viteză a gazului purtător de 10–15 l/h şi o concentraţie în jur de 7,5 g O_3/100 l gaz.

Adiţia ozonului la acetaldehidă este însoţită de apariţia unui produs instabil a cărei formulă presupusă este $CH_3C(O)OOOH$; acest produs s-ar forma prin adiţie la dubla legătură carbonilică sau prin adiţie 1,3 dipolară.

Viteza de oxidare a aldehidei creşte cu mărirea concentraţiei de ozon şi gaz. Sînt descrise instalaţia de adsorbţie a ozonului, modul de ozonizare a acetaldehidei şi de determinare a cantităţii de peroxizi obţinuţi etc. Se dau spectrul IR a produsului obţinut, precum şi reacţiile de recunoaştere calitative.

Sirov, A. A. şi Ţiskovskii, V. K., J. Org. Him., **6**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 392–1 398.

Transformarea alchilfenolilor primari şi secundari în prezenţa acidului sulfuric. Etilfenolii, crezolii şi *p*-propilfenolii sînt stabili în prezenţa acidului sulfuric 5% gr. pînă la 220°C. În aceleaşi condiţii, monofluoralchilfenolii suferă — cu viteză mică — reacţii de disproporţionare (reacţie principală) şi izomerizare (reacţia secundară), iar 2,4-fluorbutilfenolul se transformă prin reacţia de dezalchilare şi disproporţionare cu fenol.

În cazul izopropilfenolului izomerul orto reacţionează mai încet ca cel para.

La monofluorbutilfenoli se observă o dependenţă inversă în timp ce la transformarea 2,4-difluorbutilfenolului reacţionează de preferinţă gruparea butil aflată în poziţia para.

Sînt date caracteristicile compuşilor iniţiali (n_D^{20}, d_4^{20}, temperatura de cristalizare, impurităţi), curbele cinetice la 204 şi 214°C pentru reacţiile fenolului, *o*- şi *p*-izopropilfenolului, 2,4-diizopropilfenolilor, influenţa temperaturii (100–213°C) asupra transformării *p*- şi *o*-fluorbutilfenolilor, cinetica reacţiei 2,4-difluorbutilfenolului cu impurităţi de 2,6-difluorbutilfenol (la 204°C), a amestecului echimolar de 2,4-difluorbutilfenol şi fenol (la 160 şi 204°C), precum şi viteza de reacţie a izopropil- şi fluorbutilfenolilor, 2,4-difluorbutilfenolului şi a amestecului echimolar de 2,4-difluorbutilfenol şi fenol la 160–204°C.

Vol-Epstein, A. B., Dobruşkina, I. N. şi Iulin, M. K., Neftechimia, **10**, nr. 3, mai-iun. 1970, p. 422–428.

Alchilfenolii ca materii de bază pentru obţinerea compuşilor tensioactivi neionici biodegradabili. S-a studiat sinteza alchilfenolilor pe bază de α-alchene neramificate rezultate la cracarea alcanilor.

Sînt date proprietăţile şi compoziţiile fracţiunilor de α-alchene (90–140°C, 100–140°C, 120–140°C, 120–165°C) utilizate; compoziţia fracţiunilor şi proprietăţile alchilfenolilor sintetizaţi la un raport molar fenol: alchenă = 1:1,2 în comparaţie cu cele ale trimerului propenei. Se prezintă compoziţia alchilaţilor şi randamentul în alchilfenoli la diferite raporturi molare fenol: alchenă. Ca raport optim se propune 2:1, cînd randamentul teoretic în monoalchilfenoli este de 75% faţă de 44,3%, la un raport de 1:1.

Este indicată dependenţa conversiei fenolului de timp, la un raport molar fenol: alchenă de 2:1 şi 1:1, precum şi randamentul şi proprietăţile monoalchilfenolilor pe baza diferitelor fracţiuni de α-alchene rezultate de la cracarea alcanilor. Randamentul teoretic este în cazul fracţiunii 120–140°C de 80% faţă de teorie.

Ţvetkov, O. N., Korenev, K. D. şi Kazakov, E. I., Him. Promişl., nr. 7, iun. 1970, p. 494–497.

INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANŢI. MEDICAMENTE

Tendinţe în dezvoltarea industriei de etilenă în Europa. Este prezentată situaţia actuală şi cele mai noi aspecte ale industriei de etilenă din Europa. Se arată succesele recente realizate pe linia perfecţionării procedeului Hoechst de piroliză la temperaturi ridicate, drept exemplu caracteristic de utilizare a unor materii prime mai grele. Se analizează din punct de vedere economic principalele aspecte ale producţiei etilenei în funcţie de: tipul benzinei utilizate drept materie primă; adîncimea procesului de cracare; valorificarea produselor secundare; posibilităţi de folosire a altor materii prime. Pentru perioada 1970–1980 se prevede o creştere globală a producţiei de etilenă în Europa de 8 mil t/an, concomitent cu creşterea utilizării drept materii prime pentru producţia acesteia a benzinelor şi a altor produse mai grele.

Reis, T. Przem., Chem., **49**, nr. 7, iul. 1970, p. 400–405.

Procedee moderne de producţie industrială a oxidului de propenă. Sînt prezentate procedeele industriale de obţinere a oxidului de propenă prin diferite metode cu hidroperoxizi organici, utilizînd drept transportor de oxigen etilbenzenul sau izobutanul. Se dau caracteristicile economice ale acestor procedee, arătîndu-se în concluzie că oxidarea propenei cu hidroperoxizi organici reprezintă o tehnologie cu mari perspective de viitor.

Realizarea pe acest principiu a unei instalaţii în SUA (la Baytown) şi construcţia aflată în curs a altor unităţi industriale denotă că procedeul se pretează pentru industrializare şi suscită un deosebit interes pe plan mondial.

Polaczek, J. şi Bobinski, J., Przem. Chem., **49**, nr. 7, iul. 1970, p. 419–423.

Perspective bune pentru un nou procedeu de fabricare a dimetilglutamatului. Utilizările dimetilglutamatului s-au extins în ultima vreme mult în industria polimerilor, răşinilor sintetice, plastifianţilor şi ca acidulant alimentar, fapt care a justificat punerea la punct recent a unui nou procedeu tehnologic pentru fabricarea lui.

Materia primă o constituie produsele secundare care se obţin la fabricarea nailonului 6,6 după separarea prin cristalizare a acidului adipic. Bilanţul de materiale arată că la o instalaţie cu o capacitate de 50 000 t/an acid adipic se obţin ca produse secundare circa 4 000 t/an amestec, conţinînd: apă, acid azotic uzat, catalizator uzat de Cu, Cu — Va şi acizi bibazici C_4, C_5 şi C_6. Procedeul constă în esterificarea acizilor liberi şi solubilizarea lor într-un solvent, după care prin fracţionare se pot separa esterii acizilor glutamic, succinic şi adipic. Procedeul rezolvă şi problema poluării apelor, care în trecut au creat dificultăţi uzinelor de acest fel.

* * * Chem. Eng. News, **48**, nr. 30, 20 iul. 1970, p. 50.

Coloranţi derivaţi de la acidul 3-aminoantrachinon-2-carboxilic prin substituţie cu halogeni. Prin reacţia 2-fenil-4-clornafto [2,3-g]-chinazolin-6,11-dionei

și a derivaților acesteia substituiți cu halogen, cu 6-amino-11-trifluormetil-, 6-amino-10, 12-diclornaft-[2,3-c]-acridan-5, 8, 14-trione (la 200—205°C, timp de 20 de ore, cu) randament de 70—90%) se formează noi coloranți indigo.
Introducerea clorului și a porțiunii naftochinazolină duce la mărirea stabilității vopsirii.
Zona de absorbție în domeniul lungimilor mari de undă a coloranților sintetizați se datorează părții naftacridinice din moleculă; gruparea imino are rol de izolator al conjugării.

Dokunihin, N. S., Mostoslavskaia, E. I. și Șalimova, G. V., J. Prikl. Him., **43**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 566—1 570.

PETROCHIMIE

Alchilarea izobutanului cu alchene ușoare folosind acid sulfuric. Variabilele de lucru care influențează numai fenomenele fizice. Deși izobutanul este alchilat în cantități mari cu alchene C_3 — C_5, pentru a da compuși cu cifră octanică ridicată, mai există numeroase controverse în privința mecanismului de reacție. Pentru lămurirea acestui mecanism este util un studiu al condițiilor de lucru care ar duce la un randament ridicat în alchilat.
În articol sînt studiate condițiile de lucru care influențează numai etapa transferului de masă sau numai concentrația de dizolvare a izobutanului în fază acidă. Studiul a fost efectuat asupra alchilării în prezența acidului sulfuric, a izobutanului cu alchene C_4 — cînd s-a obținut un alchilat cu cifră octanică 83—99 — și cu C_3 (propenă) — cînd s-a obținut un alchilat cu cifră octanică 83—88. S-a lucrat într-un reactor cu agitare continuă și s-a urmărit în ce măsură gradul de agitare, raportul între izobutan și alchene, timpul de ședere a reactanților în reactor, caracterul emulsiei și modificări ale reactorului influențează compoziția și calitatea alchilatului. Rolul acestor variabile este primar întrucît afectează fenomenele fizice care controlează concentrațiile reactanților dizolvați în faza acidă.
A fost descoperită o nouă metodă pentru corelarea compoziției alchilaților produși la o anumită temperatură, cu anumită tărie de acid și anumită cantitate de alchenă, de cifră octanică.

Li, K. W., Eikert, R. E. și Albright, L. F. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **9**, nr. 3, iul. 1970, p. 434—440.

Alchilarea izobutanului cu alchene ușoare folosind acid sulfuric. Mecanismul reacției și compararea cu alchilarea folosind HF. Este discutat mecanismul reacției de alchilare a izobutanului cu alchene ușoare — C_4 și propenă — folosind acid sulfuric drept catalizator, mecanism diferit de cel acceptat de mulți în ultimii ani. Sînt explicate anumite aspecte ale alchilării, ca, de exemplu perioadele de inducție și fenomenele de pornire, reacțiile secundare. De asemenea sînt discutați tipurile de ioni prezenți în acidul de alchilare, cationii dizolvați în uleiul roșu conținut în acid par să aibe roluri importante în alchilări.
În final se face o scurtă comparație între mecanismul alchilării folosind drept catalizator acid sulfuric și cel folosind drept catalizator acid fluorhidric.

Albright, L. F. și Li, K. W., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **9**, nr. 3, iul. 1970, p. 447—454.

Dehidrogenarea oxidativă în prezența iodului a hidrocarburilor aromatice alchilate. Pe exemplul etilbenzenului și izopropilbenzenului a fost studiată dehidrogenarea oxidativă în prezența iodului a hidrocarburilor aromatice alchilate.
Sînt indicate influența temperaturii (450—600°C), a vitezei volumare (0,05—0,25 l/l cat. h), a materiei prime și a compoziției amestecului de alimentare (raport hidrocarbură: iod: oxigen: azot: vapori de apă) asupra randamentului în stiren, respectiv α-metilstiren. Randamentul variază între 35 și 95% mol. Sînt date condițiile optime ale procesului, pentru un randament în stiren de 85—90%, raportat la etilbenzenul total, și 97—98,5% la cel reacționat, iar pentru α-metilstiren 55—60% raportat la izopropilbenzenul total și 75—80% la cel reacționat.
Folosind acceptori care permit o îndepărtare eficientă a I_2 și HI din amestecul gazos în condițiile reacției, s-a ajuns la un conținut de 0,05% compuși cu iod în produșii de dehidrogenare.

Kaganova, E. M., Rozenblit, A. B., Țeitina, L. L. și Cernișkova, F. A., Neftehimia, **10**, nr. 3, mai-iun. 1970, p. 321—326.

CHIMIE ANALITICĂ

Extracția titanului cu o soluție cloroformică de dibutilfosfat. S-a pus la punct o metodă analitică de extracție a titanului cu soluții de dibutilfosfat (DBF) în cloroform. Gradul de extracție al titanului variază în funcție de *p*H-ul soluției analizate și de concentrația DBF în cloroform, extracția maximă obținîndu-se la *p*H-1. Compoziția compușilor care trec în extract variază în funcție de concentrația DBF în cloroform, avînd forma $Ti(DBF)_4$ sau $Ti(DBF)_4.4DBF$. Complecșii titanului cu DBF formați în mediu de cloroform dau cu apa oxigenată complecși peroxidici colorați, care prezintă un maximum de absorbție la lungimea de undă de 395 nm. A fost pusă la punct o nouă metodă fotocolorimetrică pentru dozarea titanului sub formă de complecși $Ti\text{-}H_2O_2$—DBF.

Piațnițki, I. V., Gluşcenko, L. M. și Gherasina, V. K., Ucr. Him. J., **36**, nr. 8, aug. 1970, p. 830—835.

Studiul adsorbției din soluțiile cu trei componenți prin metoda cromatografiei de gaz-lichid. S-a utilizat cromatografia de gaz pentru analiza soluțiilor cu doi și trei componenți în echilibru cu adsorbentul. Ca soluție cu trei componenți s-a utilizat sistemul: *n*-hexan, benzen și dioxan, adsorbentul fiind gel de silice cu suprafață hidroxilată, iar ca sistem cu doi componenți benzen și *n*-hexan tot în prezență de gel de silice.
S-a utilizat un cromatograf Crom-3 cu catarometru la 112°C, cu o coloană de sticlă de 2 m lungime umplută cu negru de fum Sterling MT-3100 grafitizat termic, la un debit al gazului purtător (He) de 57 ml/min.
Se dau formula de calcul a mărimii adsorbției Gibbs, proiecțiile liniilor de aceeași adsorbție în diagrama ternară Gibbs pentru dioxan, *n*-hexan și benzen din amestecurile acestora, cu valorile adsorbției Gibbs obținute cromatografic, precum și izotermele adsorbției Gibbs pentru dioxan din *n*-hexan, dioxan din benzen și benzen din *n*-hexan pe gel de silice hidratat.

Vasilieva, V. S., Davidov, V. I. A. și Kiselev, A. V., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him., **192**, nr. 6, iun. 1970, p. 1 299—1 302.

Măsurarea automată a concentrației soluției diluate de acid azotic. Se descrie schema de principiu și funcționarea concentratometrului de tip K-03-67 destinat măsurării, controlării și reglării concentrațiilor acidului azotic diluat.
Funcționarea aparatului se bazează pe măsurarea concentrațiilor soluțiilor prin conductometrie. Concentratometrul este format dintr-un sistem de pregătire a probei, din elementul de măsurare și dintr-un aparat secundar (punte electronică automată EMD-232).
Utilizarea acestui aparat a permis măsurarea soluțiilor de acid azotic în următoarele domenii de concentrații: 42—52, 35—50, 46—58 și 50—60% gr. cu o eroare sub 2,5%. Se obține o îmbunătățire a desfășurării a procesului tehnologic de fabricare a HNO_3 diluat, o scădere a pierderilor de NO și NO_2, precum și eliminarea analizelor manuale de laborator destul de periculoase.

Atanasev, M. I., Gluhov, V. S., Ermakov, I. V. și Samurov, A. I., Him. Promîsl., nr. 7, iun. 1970, p. 545—547.

Determinarea impurităților din ε-caprolactamă. Pe baza comportării spectrofotometrice a produșilor reacției *p*-benzochinonei și formaldehidei cu amoniacul și acidul ε-aminocapronic în prezența ε-caprolactamei s-a stabilit că ε-caprolactama conține ca impurități amoniac și acid ε-aminocapronic.
Sînt descrise metodele polarografică și spectrometrică avînd o sensibilitate și selectivitate ridicată.
Exactitatea metodei fotometrice este superioară celei polarografice, eroarea maximă fiind de ±5%.
S-a utilizat un polarograf LP-60 cu electrod de calomel la 40±0,2°C și mercur și fotometre SF-4 și FEK-56 cu cuve cu l = 5 cm.
Metodele polarografică și spectrometrică propuse pentru determinarea amoniacului și acidului ε-aminocapronic în amestecuri pot fi utilizate la determinarea impurităților de amoniac și acid ε-aminocapronic din ε-caprolactamă.

Iantalai, B. P. și Suhareva, Z. I., J. Prikl. Him. **43**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 558—1 562.

Determinarea prin cromatografie de gaz-lichid a fenolilor cu impedicare sterică. Este prezentată o metodă de cromatografie de gaz-lichid pentru identificarea unor compuşi fenolici, metodă aplicată la 16 derivaţi de tipul 4-alchil-2,6-di-*terţ*-butilfenolilor (alchil: -CH_3, — C_2H_5, *n*-C_3H_7, $CH_3 - CH - C_2H_5$ etc.) şi la 10 derivaţi 2,4,6-trialchilfenolici (alchil: — CH_3, — C_2H_5, — $C(CH_3)_3$, — $CH(CH_3)_2$).
S-a utilizat un cromatograf Ţvet cu detector cu ionizare în flacără; temperatura coloanei a variat între 152 şi 187°C, viteza gazului purtător fiind 112,5 ml/min.
Se dau condiţiile optime de identificare a acestor fenoli substituiţi, folosind ca umplutură a coloanei adipat de polietilenglicol (temperatura optimă 162°C) şi Apiezon -L depuşi pe zeolit -C_{22}. Sînt arătate dependenţele duratei de retenţie de temperatura de fierbere a 4-alchil-2,6-di-*terţ*-butilfenolilor şi de numărul atomilor de carbon ai substituentului din poziţia 4.

Malievskii, A. A., Erşov, V. V., Volodkin, A. A., Nikiforov, G. A., Ostapeţ şi Sveşnikova, G. D. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him., nr. 7, iul. 1970, p. 1 618—1 622.

Determinarea fotometrică a argintului în băile de fixare. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică de dezare a argintului în băile de fixare, bazată pe determinarea fotometrică a argintului cu ajutorul sulfocianurii de *p*-dimetilaminobenziliden. În vederea reducerii timpului de efectuare a analizei, concomitent a fost pusă la punct o metodă rapidă de descompunere a tiosulfatului de sodiu cu apă oxigenată în mediu slab amoniacal.
Durata unei analize este circa 10 min, iar reproductibilitatea rezultatelor este bună. Noua metodă poate fi utilizată pentru determinarea argintului în concentraţii de 0,5—20 g Ag/l la concentraţii ale tiosulfatului pînă la 400 g/l $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$.

Vrbsky, J. şi Fogl, J., Chem. Prùmysl, **20 (45)**, nr. 7, iul. 1960, p. 323—325.

ECONOMIE ŞI ORGANIZARE

Încercare de analiză economică a activităţii unor mari concerne chimice. Pe baza unui bogat material statistic se analizează o serie de aspecte economice privind activitatea unor mari concerne chimice din SUA, Japonia şi Europa Occidentală. Se prezintă variaţiile valorilor producţiei-marfă în perioada 1967—1968, valorile utilajelor (globale şi repartizate pe un salariat), valorile investiţiilor alocate pentru lucrări de cercetare, raportul dintre valoarea investiţiilor capitale şi valoarea producţiei-marfă ş.a.

Walezych, M., Chemik, **23**, nr. 6, iun. 1970, p. 216—222.

DIVERSE

Obţinerea, standardizarea şi testarea unui silicat de magneziu foarte activ pentru cromatografia în strat subţire şi în coloană. Întrucît materialele adsorbante folosite în cromatografia în strat subţire şi în coloană sînt produse de import scumpe, în R. D. Germană s-a pus la punct o metodă de obţinere a unui silicat de magneziu foarte activ. În articol sînt descrise metoda de obţinere, precum şi încercările de testare efectuate.
Rezultatele sînt comparate cu cele obţinute cu produse similare de import din S.U.A. sau R. F. a Germaniei; concordanţa este satisfăcătoare.

Liebmann, R., Hennings, P. şi Schiller, H., Chem. Techn. (Berlin), **22**, nr. 8, aug. 1970, p. 487—489.

2,6-Di-*terţ*-butil-4-metilfenol — un antioxidant cu întrebuinţări multiple. Se prezintă o vedere de ansamblu a unei monografii privind fabricarea, proprietăţile şi utilizările antioxidantului 2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenol sau di-*terţ*-butil-*p*-crezol (DTBPC).
Cu ajutorul metodelor moderne de cercetare (spectroscopie în infraroşu, rezonanţă magnetică nucleară etc.) s-a determinat mecanismul de acţionare a produsului care se bazează pe posibilitatea formării unui radical stabil fenoxi. Schema reacţiei este următoarea:

$$ROO^{\cdot} + AH \rightarrow ROOH + A^{\cdot}$$

în care ROO· reprezintă radicalul peroxidic care duce la reacţii de polimerizare şi care este inhibat de antioxidant, AH este un antioxidant, iar A— reprezintă radicalul fenoxi care formează produse inactive de oxidare. Utilizările cele mai răspîndite ale produsului sînt în domeniul uleiurilor minerale, înnobilarea cărbunelui, materiale plastice, cauciuc, lacuri şi vopsele, grăsimi şi uleiuri alimentare, vitamine etc.

Prinz, H. P., Chem. Techn., (Berlin), **22**, nr. 8, aug. 1970, p. 493.

Utilizarea formiatului de potasiu ca solvent. Literatura indică relativ puţine informaţii privind utilizarea formiatului de potasiu ca solvent. Din cele publicate, autorii au folosit măsurători polarografice, oscilopolarografice şi crioscopice.
În lucrarea de faţă, tema este abordată diferit, şi anume se examinează comportarea electrochimică a anumitor metale în formiat de potasiu topit. De asemenea, s-a cercetat posibilitatea producerii ionului sulf prin folosirea unui electrod de sulfură de argint. Verificările au fost făcute prin măsurători cronopotenţiometrice şi titrări monoampermetrice a cationilor a căror sulfuri crau uşor solubile. S-a folosit o sare de potasiu deoarece aceastea se topeşte la temperaturi relativ joase (167°C), mai joase chiar decît a celorlalţi formiaţi alcalini. Nu s-au folosit săruri de amoniu cu punctul de topire cel mai scăzut (116°C) deoarece la 130°C încep să se descompună. De asemenea, nu au dat satisfacţii încercările cu amestecuri de tip HCOO(K, NH_4).

Bartoeči, V. ş.a. La Ricerea Scientifica, **39**, nr. 7—9, iul.-sept. 1970, p. 585—588.

N-Benzilalchilaminele ca agenţi de extracţie a uraniului din soluţii de acid sulfuric. La studierea extracţiei uraniului din soluţii sintetice de acid sulfuric cu N-benzilalchilamine s-a stabilit că N-benzilalchilaminele cu grupare alchilică normală secundară au o mare eficacitate.
Au fost folosite amine avînd următoarele grupări alchilice: -1-hexilheptil, -1-heptiloctil, -1-octilnonil, -1-nonildecil, -1-izoamil, -4-etiloctil şi -1-(-3-etilheptil)-4-etiloctil.
În comparaţie cu alţi compuşi organici cu azot şi fosfor utilizaţi la extracţia uraniului, N-benzilalchilaminele de mai sus prezintă o serie de avantaje, în special, la extracţia din soluţiile puternic acide de sulfaţi. Cel mai accesibil s-a dovedit a fi N-benzilalchilamina tehnică BAA 15—17, care are o grupare alchilică secundară normală cu 15—17 atomi de carbon, care se poate obţine pe baza fracţiunilor din acizi graşi tehnici $C_8 - C_9$.

Semenov, V. A., Skorovarov, D. I. şi Laskorin, B. N., J. Prikl. Him., **43**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 544—1 548.

Utilizarea pilelor de combustie pentru producerea energiei electrice în scopuri industriale. Pe plan mondial, consumul în continuă creştere de energie electrică impune găsirea unor soluţii cît mai economice pentru producerea acesteia. Se propune un nou tip de pilă de combustie cu electrolit solid, format din amestecuri de oxizi metalici. Se dă schema de principiu a instalaţiei. Se apreciază că noile surse de energie electrică, bazate pe utilizarea elementelor cu combustie, se vor introduce în practica industrială în viitorul cel mai apropiat, fiind deosebit de avantajoase din punct de vedere economic şi asigurînd obţinerea unor randamente energetice ridicate.

Urbanczyk, A., Chemik, **23**, nr. 6, iun. 1970, p. 212—215.

● ● ●

E 1446

Index alfabetic pe autori și probleme pe anul 1970

A

Albu M. 9, 530
Alistar Zorița 2, 105
Ambruș I. 2, 65
Andrei Z. 7, 420
Angelescu D. 4, 223
Anghelescu N. 3, 125
Arcan A. 3, 173
Axinte I. 1, 20
Ausländer D. 7, 420

B

Badea L. 10, 609
Badea Veronica 2, 65
Balica G. 10, 643; 11, 682
Balog A. 9, 523
Bălcești, Maria Ionescu 6, 355; 8, 487
Bălășescu Gh. 11, 717
Bălașa T. 3, 166
Bărbulescu N. 2, 75; 6, 323; 7, 385; 8, 451; 11, 667; 12, 733
Bejan Cornelia 1, 27; 7, 397
Belcea M. I. 8, 487
Belea Elisabeta 3, 121; 7, 405
Beniș A. 7, 423
Beu Lucia 9, 523
Biro M. 2, 71
Boabă Al. 10, 588
Bogdan M. 10, 627
Boitan I. 4, 223
Bojița M. 10, 642
Bornaz C. 6, 323
Boța I. 1, 33
Bratu C. 7, 413
Brekner M. 5, 287; 12, 751
Bulac Elisabeta 3, 166
Buricatu I. 6, 361; 7, 401
Burnei M. 1, 23
Buzaș A. 1, 3

C

Caton L. 1, 20; 6, 370
Cavadia Eugenia 3, 129; 6, 327
Cătuneanu R. 1, 12
Ciobanu L. 10, 643
Ciobanu Th. 2, 87
Cojocaru D. 5, 303
Constantin V. 5, 277
Constantinescu Gh. I. 12, 757
Corina Alexandra 4, 217
Cormos Alexandra 5, 268; 7, 429
Cocu Fl. 9, 527; 12, 733
Cosma C. 4, 193
Craiu C. 8, 487
Cristea C. 12, 743
Crișan Al. I. 2, 99
Crișan T. 6, 334
Cruceru D. 6, 367
Csomontany L. 4, 193; 12, 743
Cumpănașu L. 1, 23

D

Danciu E. 3, 149
Daneș Fl. 12, ...
Daradics, L. 7, 389
Dăbală I. 7, 420
Deixner G. 1, 39; 12, 765
Derlosea X. 11, 702
Dimache F. 11, 669
Dinu A. 1, 9
Domnești eanu R. 6, 361; 8, 482; 9, 557
Drăgan Stela 4, 207
Duldner, I. 1, 3
Dumitrescu C. 8, 491
Dura M. 1, 7
Dutkai E. 9, 553

F

Făclieru Adriana 3, 121; 7, 405
Făgărașanu C. 3, 121; 7, 405
Fătu M. 6, 372
Filipescu L. 5, 283
Firoiu C. 8, 497; 12, 761
Florea M. 11, 692
Florescu M. 10, 596
Floru L. 1, 13; 9, 519; 11, 683
Fulea Cornelia 3, 124; 129

G

Georgescu P. 4, 199
Gheorghe G. 6, 331
Gioabă A. 3, 131; 10, 613
Goidea N. 2, 79
Gothard A. Fr. 5, 293
Grecu I. 10, 642
Greff C. 2, 75; 6, 323; 12, 733
Grigoriu D. 10, 627
Grünwald E. 5, 297

H

Hafner A. 11, 717
Hamburg Erica 9, 523
Herinean I. 1, 20
Hilohi D. 3, 145
Hogea I. 3, 133
Horak I. 10, 639

I

Ianculescu Gh. 3, 159
Ienciu M. 8, 472; 9, 537; 11, 695; 12, 747
Ilica D. D. 7, 417
Iliescu El. 9, 561
Ionescu A. 1, 9
Ionescu-Bălcești Maria 6, 355; 8, 487
Ionescu C. 12, 761
Ionescu D. 8, 491
Ionescu M. 1, 9
Ionescu Mariana 2, 65
Ionescu O. 8, 497; 12, 761
Ionescu T. 5, 283; 12, 757
Ioniță Gh. 12, 743
Ioniță R. 8, 478

J

Jinescu Gheorghița 10, 615
Jinescu V. V. 10, 615

K

Klang M. 4, 199
Kraft W. 1, 46

L

Laiber V. 11, 683
Lambrino Vl. 9, 572
Lițiu A. 4, 223

M

Mager S. 10, 603; 12, 737
Maior O. 3, 131; 7, 393; 10, 613
Man Marinela 9, 531
Manoliu C. 3, 166; 4, 241
Marcu A. 3, 121; 7, 405
Marinescu Georgeta 5, 268
Maurer E. 7, 389; 8, 458
Mazanek E. 1, 3
Măcriș V. 6, 365
Mercea I. 3, 176
Mihăilă C. Tărăbășeanu — 9, 519; 11, 689
Mironeanu Th. 9, 530
Mitran Vasilica 6, 337
Mîndru I. 5, 265
Moga I. 3, 159
Moga V. 3, 125
Moldovan M. 10, 639
Mori Angela 6, 327
Munteanu E. 4, 223
Murgulescu G. I. 10, 592

N

Nenițescu D. Costin 7, 383
Nicolau C. 12, 733
Nicolescu V. I. 10, 585

O

Oncescu M. 2, 107
Oniță A. 3, 159
Oprea F. 8, 472; 12, 747
Oprescu E. 2, 79
Orban N. 3, 139

P

Panait N. 8, 472; 12, 747
Paralescu I. 1, 43; 3, 171
Pavel A. 10, 631
Părăușanu V. 4, 193; 12, 743
Pătroescu C. 7, 409; 12, 770
Paucescu D. St. 4, 213
Petcov N. 8, 494
Peteu I. 5, 279; 8, 465
Petrariu I. 2, 107
Petrariu Pamfilia 4, 207
Petruc Felicia 4, 241
Pintea L. 6, 336
Pop Daniela 9, 527
Pop Gr. 3, 133
Popa Gr. 1, 43; 3, 171; 6, 367; 12, 770
Popescu I. 3, 173
Popescu M. 3, 173; 6, 370
Popescu Gh. 1, 7
Popescu Ov. 4, 241
Popescu R. 10, 637
Popovici N. 2, 87
Potmischil F. 7, 385; 8, 451; 11, 677
Preda Victoria 4, 217

R

Radovici O. 9, 564
Rașeev S. 6, 361; 7, 401; 8, 482; 9, 557
Răducanu C. I. 6, 349; 9, 545
Rădulescu Nora 5, 269
Rădulescu Olga 2, 70
Rășanu N. 4, 203
Reichel I. 1, 13; 5, 286
Roman E. 9, 564
Römer D. 11, 677
Russo Gh. 11, 692
Russu A. 2, 79
Russu R. 3, 145; 6, 331; 8, 478
Ruckenstein E. 1, 27

S

Sanielevici H. 1, 13
Sauciuc Al. 9, 530
Săndulescu D. 9, 568
Sîrbu S. 11, 708
Sorescu Gh. 11, 699
Stănescu Grațiela 2, 70
Stan T. 9, 572
Stratulă C. 11, 699
Szabó A. 7, 413
Székely Gh. 8, 458
Szentgyörgyi P. 6, 343; 7, 413

Ș

Șarlea I. 4, 235
Șerban C. 7, 420
Șerban S. 1, 3; 3, 121; 7, 405
Ștefănescu Ana Maria 3, 124
Șontea S. 5, 277

T

Tănăsescu E. 9, 561
Tănăsescu M. 2, 107
Tărăbășanu-Mihăilă C. 5, 286; 9, 519; 11, 689
Tărăbășanu-Mihăilă Doina 11, 689
Teodorescu Gr. 1, 12
Teodorescu N. 6, 326; 10, 645
Tertișco M. 4, 235
Tibrea E. 3, 159
Tilicenco N. M. 12, 729
Toader M. 9, 568
Toma O. 6, 334
Trandafirescu M. 4, 227
Tudor Ecaterina 10, 645
Tudose Z. R. 4, 231

U

Urbanski T. 11, 665
Ursu E. 9, 572
Ursu Gh. 2, 105
Unterman W. H. 9, 530

V

Vaicum L. 11, 712
Vasiliu Fl. 12, 765
Vărzaru Emilia 7, 429
Velea I. 4, 213
Vlahovici N. 6, 353
Vodnár I. 9, 548
Voicu F. 9, 568
Voina Ecaterina 3, 137

W

Weidenbächer A. 1, 3
Winkler E. 10, 621

Z

Zaharia A. 5, 283
Zăvoianu D. 3, 129; 6, 327; 7, 393; 9, 527
Zuchi Gh. 6, 326
Zugrăvescu I. 11, 669

Autorii de brevete de invenţie rezumate în revistă

Augustina Nicolae 2, 98
Bălă Elena 12,756
Begheceanu Marius 3, 144
Belea Augustin 3, 144
Beşchea Magda 3, 144
Ciolan Ioan 6, 336
Ciocoiu M. Viorica 3, 144
Cormoş D. C. 12, 756
Duinea Nicolae 9, 548
Duma Vasile 12, 756
Eufrosina Sanda 3, 144
Fascko Gh. Iosif 2, 98
Geţia Virgil 12, 756
Ghiocel Radu Paul 2, 98
Guşatu N. 12, 756
Herşcovici Iustin 3, 144
Iliescu Constantin 2, 98
Ionaşcu Florin 12, 736
Jurubiţă Nicolae 3, 144
Lascu — Elisabeta Popescu 9, 548
Lazăr Aurel 12, 756
Leonte Mircea 3, 144
Liteanu Candin 12, 756
Măzăreanu Liliana 6, 336
Merjoanv N. 12, 756
Meroiu Agripina 3, 144
Mihai Traian 6, 336
Moldovan — Velniceriu Adrian 6, 336
Nicolae Augustina 2, 98
Nicolescu Ileana 12, 736
Niţelea Ion 2, 98; 9, 548
Păiuşan Rodica 9, 548
Paucescu Stelian 12, 736
Petrişor Tudor 3, 144
Pilea N. Valeriu 9, 548
Popescu — Lascu Elisabeta 9, 548
Predescu I. 5, 278
Rădoi Ioan 2, 98
Rogoz Justin 12, 756
Schneider Heinrich 3, 144
Sîrbu S. 9, 544
Slave Tudor 2, 98
Slănescu Gelu 12, 756
Strugaru I. 12, 736
Suciu Maria 6, 336
Szekély L. L. 12, 756
Trică Lia 9, 548
Velniceriu — Moldovan Adrian 6, 336
Vidor Otto 2, 98
Zaharia Natalia 9, 548

Autori recenzaţi în coloanele revistei

Angelescu E. 9, 556
Barca Fr. 3, 128
Beral E. 3, 128
Butt M. I. 4, 240
Ceteanu I. 6, 336
Cerbu A. T. 3, 128
G. Charlot 4, 240
Cornea F. 9, 556
Dinescu A. 3, 128
Gmelin (Handbuch) 4, 240; 9, 552; 10, 662
Hladik I. 2, 104
Janu A. 3, 128
Kékedy L. 4, 240
Moldoveanu Ş. 8, 464
Morand G. 2, 104
Naray — Szabo Istvan 8, 464
Noll W. 1, 26
Paterson Russel 9, 556
Pattison J. B. 1, 26
Popa Gr. 8, 464
Raşcovici N. I. 4, 240
Ripan R. 6, 336
Russel Paterson 9, 556
Sage P. Andrew 3, 128
Szabó Z. G. 10, 662
Szepesy L. 10, 662
Vansány G. 5, 285
Zapan M. 3, 128

Index alfabetic de materii şi noţiuni pe anul 1970

Articole de interes general

1, 1 Industria chimică din România pe calea unor noi progrese.
4, 198; 9; Al 39ª Congres Internaţional de chimie industrială — Bucureşti 7—11 septembrie 1970.
4, 206 Editura tehnică la 20 de ani de activitate.
7, 383 Academician Costin D. Neniţescu
8, 449 Dezvoltarea industriei chimice în cincinalul 1966—1970.
9, 513 Cuvîntarea de salut a preşedintelui Consiliului de Stat Nicolae Ceauşescu la al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială — Chimie şi Progres — Bucureşti 7—11 sept. 1970.
9, 515 Cuvîntul delegaţilor străini participanţi la Congres.
9, 516 Programul lucrărilor Congresului.
10, 585 Al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială Bucureşti 7—11 septembrie 1970 (Cronică).
10, 588 Chimie şi progres.
10, 592 Chimie fizică în serviciul industriei chimice.
10, 596 Eficienţa economică a cercetării ştiinţifice.
10, 663 Prezentarea manuscriselor.

A

Acenaften (oxidare) 11, 689
Acetaldehida (proces japonez) 4, 249
Acetilarea prednisolonei 9, 530
Acetilenă (prin electrocracare gaz metan) 3, 179
Acetoacetaţi de alchil (brevet) 6, 336
Acetonă (în sist. ternar) 3, 149
Acetonoximă (obţinere) 4, 215
Acetoxiflavone (brevet pentru esteri ai) 3, 144
Acid azotic (procedeu de fabricaţie) 5, 313
Acid bromaminic (coloranţi derivaţi din) 1, 13
Acid 5 clorsalicilic (preparare) 2, 66
Acid fluosilicic (criolită din) 4, 217
Acid fluosilicic (amonizare) 4, 218
Acid fosforic (producţie mondială) 9, 532
Acid fosforic (titrare amestec cu HCl) 6, 372
Acid lauric (adsorbţie pe alumină) 3, 137
Acid molibdogermanic 1, 43
Acid salicilic (clorurarea) 2, 65
Acid sebacic (brevet purificare) 9, 548
Acid sebacic (din ricinoleat alcalin) 5, 278
Acid silicic (reactivitate) 6, 331
Acid sulfuric (din gips) 8, 501
Acid sulfuric (recuperare căldură reziduală la) 1, 33
Acizi graşi sintetici (materii prime pentru) 4, 199
Acrilamide (din nitril acrilic în Japonia) 4, 249
Acrilat de etil (obţinere în Japonia) 4, 249
ADC — (analiza drumului critic la fabrica de olefeine) 6, 360
Adsorbţia (substanţe capilar-active) 7, 397
Agenţi activi de suprafaţă (documentare), 1, 63; 7, 444; 8, 511; 9, 583; 11, 727
Agregate cu tambur rotativ 10, 615
Albastru de Prusia (de Paris) 3, 139
Alchilamine 6, 360
Alchilmonoeterglicoli 5, 267
Alcool cetilic (reţinere) 7, 399
Alcooli graşi (consumuri specifice) 3, 180
Alcooli graşi (sulfatare) 7, 389; 8, 458

Alcool metilic (oxidare catalitică) 3, 121
Alcool octilic (din ricinoleat alcalin) 5, 278
Aldehide aromatice (condensare) 2, 75
Aldehidă formică (din alcool metilic) 3, 121
Aldehidă propionică (în sist. ternar) 3, 149
Alfol Condea (alcool) 7, 389
Aliaje aluminiu (analize) 5, 277
Aliaje de aluminiu (prospect Alro), 3
Aliaje de aluminiu (aliaje noi) 7 404
Aliaje Fe — Cr — Ni (depunere galvanică) 12, 761
Aliaje ternare Fe — Cr — Ni (depunere galvanică) 8, 497
Aloyco 20 oţel max. 9, 564
Alumină (det Fe, Zn şi Na din) 6, 334
Alumină Péchiney (ca sorbent) 5, 293
Alumină (model matematic la) 2, 79
Alumină (obţinere) 11, 717
Aluminiu (spineli de) 5, 268
Aluminiu (aliaje sudabile) 5, 277
Aluminiu (consum mondial) 4, 248
Aluminiu (oxidare anodică sîrme) 11, 717
Amberlit (caracteristici) 7, 414
Amide (derivate fenoxatiină) 7, 393
Amide (hidroliza) 9, 527
Amide terţiare (sinteza) 7, 385
Amoniac (reactor pentru oxidare) 3, 160
Amoniac (recuperarea căldurii) 1, 34
Amonizare (acid fluosilicic) 4, 218
Am reţinut pentru dvs. 1, 54—59; 2, 109—116; 3, 179—186; 4, 247—251; 5, 309—315; 6, 375—381; 7, 432—439; 8, 500—506; 9, 574—579; 10, 649—655; 11, 720 ; 12, 775
Analiza conformaţională — (notă) 2, 74
Analiza dispersională (alumină) 2, 83
Analiza fizico-chimică (recenzie) 4, 240
Analiza termogravimetrică (anioniţi) 4, 212
Analiza tinctorială 1, 16
Anhidrida maleică (procedeu japonez) 4, 250
Anhidridă ftalică (notă) 2, 109
Anioniţi bazici (stabilitate) 4, 207
Anizotropia diamagnetică 8, 451
Anozi de titan 8, 494
Antiacid (utilaje emailate) 11, 702
Anticanceroase (în SUA) 5, 314
Anticongelante (substanţe) 4, 196
Antiger (reţete amestecuri) 4, 193
Antrachinonici (absorbţie U.V. la coloranţi) 9, 519
Antrachinone substituite (spectre de absorbţie) 5, 272
Apa dulce (din apa de mare) 1, 22
Ape reziduale (documentare) 6, 386; 8, 512; 10, 661; 11, 724
Ape reziduale (det. cian în) 1, 7
APEX (procedeu îngrăşăminte complexe) 9, 574
Arilhidrazone (optic active) 9, 523
Astrazon roz Fg (det. germaniu cu) 1, 43
ATR (attenuated total Reflexion Perkin Elmer) 6, 335
Aur (dozare) 7, 417
AWIW (model Ausman ş.a.) 4, 232
Azopirazolonici (compuşi Zr) 6, 367
Azot (recuperare căldură în ind.) 1, 33
Azotat de amoniu (modernizare producţie) 3, 158
Azur (detergenţi lichizi) 6, 348

B

Bauxite (valorificare V din) 6, 337
Bentonite (la separare beriliu) 9, 572
Benzen (procedee obţinere) 4, 247
Benzen (spectre de vibraţie) 5, 285
2-benzil-4-feniltiazoli (sinteză şi spectre) 3, 124
1-benzil-4-piperidona (condensări cu) 6, 323
N-benzoil-perhidroacridina 7, 385
Benziliden-naftilacetonitrili 6, 327
Beriliu (separare) 9, 572
Bicarbonat de sodiu (randamente maxime) 5, 279
Bicarbonat de sodiu brut (desc. termică) 8, 465
Bifactorial (proces) 4, 235
Bifactorial (ortogonal) 4, 238
Bilanţ de materiale (optimizare) 10, 609
Biodeteriorarea (consfătuire) 5, 308
Bioxid de sulf (det. în atmosferă) 2, 105; 11, 682
Bioxid de sulf (valorificare gaze cu) 3, 158
Bisfenol (obţinere) 3, 181
Blocuri de aluminiu (prospect Alro) 3,
Brevete 2, 98; 3, 144; 5, 278; 6, 336; 9, 548; 12, 736, 756
Bromaminic (coloranţi din acid) 1, 13
Bromofos 3, 125
Butanol (procedeu japonez) 4, 249
N-butilamina (cianoetilare) 2, 77
Butilfenil acetamida 9, 527.
1-n-butil-4-piperidona (condensare cu aldehide) 2, 75

C

Cadmiu (dozare) 1, 11
Cadre pentru control calitate 1, 39
Calcinator BSB (solicitare termică) 8, 469
Calculatoare (simpozion) 5, 308
Calcul funcţional 10, 615
Calitate produse (control statistic) 7, 388
Calitate produse (conceptul de) 12, 765
Capacităţi calorice 6, 353
Caprolactamă (din toluen) 3, 180
2-Carbamido difenileter 7, 395
Carbonat bazic de magneziu 7, 420
Carbonatarea saramurii amoniacale 5, 280
Carpenter 20 oţel Inox 9, 564
Castell (caracteristici) 7, 397
Cataliză (documentare) 1, 60; 2, 117; 3, 187; 4, 252; 5, 316; 6, 382; 7, 440; 8, 507; 9, 580; 10, 656; 11, 724; 12, 780
Catalizator — (Nichel — Cr_2O_3) 6, 343
Catalizatori (propr. electronice) 1, 9
Catalizatori (susceptibilitate magnetică) 3, 121
Catalizatori (spectroscopie în infraroşu) 3, 133
Cationit indigen 9, 549
Călduri parţial molare (calcul) 10, 627
Celulă de măsurare 1, 10
Cement de cupru (din electrolit epuizat) 4, 229
Centrul CDICP (anunţ editorial) 5, 296
Centru medical MICh 5, 308
Cercetare (perfecţionări organizatorice) 9, 577
Cercetare (eficienţa economică) 10, 596
Chemico (procedeul) 2, 96; 5, 313
Chemolimpex (conferinţă petrochimie) 7, 400
Chimie analitică (revista de) 10, 626; 11, 728; 12, 784
Chimie analitică (documentare) 1, 64; 3, 190; 4, 255; 6, 385; 7, 444; 8, 511; 9, 583; 10, 660; 11, 728; 12, 784
Chimie anorganică (Gmelin recenzie) 4, 240
Chimie anorganică (documentare) 1, 61; 2, 118; 3, 188; 4, 253; 5, 317; 6, 382; 7, 442; 8, 508; 9, 581; 10, 658; 11, 725; 12, 333
Chimie fizică (documentare) 1, 60; 2, 117; 3, 187; 4, 252; 5, 316; 6, 382; 7, 440; 8, 507; 9, 580; 10, 656; 11, 724; 12, 780
Chimie fizică (în serv. industriei chimice) 10, 592
Chimia metalelor (recenzie) 6, 336
Chimie organică probleme teoretice (recenzie) 9, 556
Chimie organică (documentare) 1, 63; 2, 119; 3, 189; 4, 254; 5, 318; 6, 383; 7, 443; 8, 509; 9, 583; 10, 659; 11, 726; 12, 783
Chimie şi Progres (al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială) 9, 513
Chimie şi progres (Tematică congres) 4, 198
Chimie şi progres (conferinţă plenară) 10, 588
Chimigaz-Mediaş (cercetări) 6, 348
Chimigaz-Mediaş (Romacril) 7, 404
Chimigaz-Mediaş (titular brevete) 3, 144
Chisa (congres inginerie chimică echipament şi automatizare) 1, 22
Cian (det. în ape reziduale) 1, 7
Cianacetat de L-mentil 9, 525
Cianoetilare (butilamina) 2, 77
Ciclohexan (proces japonez) 4, 249
Ciclohexilfenilacetamida 9, 527
Ciclooctadiena (proc. Toyo) 4, 249
Cinetică (documentare) 1, 60; 2, 117; 3, 187; 4, 252; 5, 316; 6, 382; 7, 440; 8, 507; 9, 580; 10, 656; 11, 724; 12, 780
Clormetilare (indigo) 5, 286
Clorură de amoniu (fabricare) 4, 223
Clorura de 2-cloretiltrimetilamoniu 2, 71
Clorura de sodiu (transformare în $NaHCO_3$) 5, 279
Clorura de vinil (procedeu sovietic) 3, 180
Clortion 3, 125
Clorurare (acid salicilic) 2, 65
Clorurare (minereuri sulf) 5, 283
CNIT (comisia de chimizare a agriculturii) 1, 38
CNIT (comisia de chimie analitică) 2, 86

CO (procedeu acid sulfuric) 3, 182
Coloane cu umplutură (curgere lichid) 9, 553
Coloranţi (documentare) 3, 189; 6, 384; 7, 444; 8, 510; 10, 660; 12, 783
Coloranţi antrachinonici 9, 519
Combinatul chimic Borzeşti (sodă caustică) 3, 158
Combinatul chimic Borzeşti (DDT) 3, 158
Combinatul chimic Borzeşti (2.4.D) 6, 348
Combinatul chimic Borzeşti (Alchilamine) 6, 360
Combinatul chimic Făgăraş (noi capacităţi) 3, 158
Combinatul chimic Făgăraş (dezvoltare) 6, 360
Combinatul chimic Rm. Vîlcea (HCH) 3, 158
Combinatul de îngrăşăminte chimice Tr. Măgurele (valorificare SO_2) 3, 158
Combinatul petrochimic Ploieşti 6, 360
Complexometrie (dozare ion Fe III) 6, 326
Al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială (Bucureşti sept. 1970) 4, 198; 10, 585
Controlul de calitate 1, 39
Corax A (negru de fum) 5, 291
Coroziune (documentare) 1, 61; 2, 117; 5, 317; 6, 382; 7, 442; 8, 508; 9, 581; 10, 658; 11, 725; 12, 782
Coroziune — congres internaţional 4, 241
Coroziune intergranulară 9, 561
Cracare catalitică (silicat de aluminiu) 3, 166
Criolită (din acid fluosilicic) 4, 217
Cristalochimie (recenzie) 8, 464
Cromatografie (analize radioizotopi) 7, 413
Cromatografie (hidrocarburi alcaline) 9, 568
Cromatografie (recenzie) 10, 662
Cromatografie de gaze (prospect Perkin-Elmer) 3,
Cronica 1, 22; 4, 245; 5, 308; 6, 330; 7, 388, 400; 10, 647; 12, 732
Cuprare (electrolitică) 5, 297
Cupru (valorificare electrolit) 4, 227

D

Decuprare plumb 12, 747
DEG (dietilenglicol) 4, 193
Degresant (brevet) 12, 736
Descompunere termică bicarbonat de sodiu 8, 465
Detergenţi lichizi 6, 348
Detergenţi sintetici 8, 502
1,2-dibromciclopentan (dehalogenare) 3, 132
2,3-dibrom-3-fenil propionic (dehalogenare acid) 3, 132
Dicapton 3, 125
1,5-dicetone (reacţie cu) 12, 729
Diclordon sodic 6, 348
5,5-diclormetil-indigo (sinteza) 5, 286
Diclorura de fenoxatelurin 10, 613
Dieckmann — Mc Elvain (condensarea) 2, 75
Dietanolamine (reacţii cu) 1, 6
Difenol propan (obţinere) 3, 180
0,0-dimetilclortiofosfat (sinteza) 3, 124
Dimetilfenilacetamida 9, 527
Dispersia duratelor de staţionare 9, 557
Diverse (documentare) 1, 64; 2, 120; 3, 191; 4, 256; 5, 320; 6, 386; 7, 445; 8, 512; 9, 584; 10, 661; 11, 728; 12, 785
DM — Cl (dimetilclortiofosfat) 3, 125
DMF (0,0-dimetil ditiofosforic) 3, 125
Documentare 1, 60—64; 2, 117—120; 3, 187—191; 4, 252—256; 5, 316—320; 6, 382—386; 7, 440—445; 8, 507—512; 9, 580—584; 10, 656—661; 11, 724; 12, 780
N-dodecilpirimidină 1, 29
Dodecilpolioxietilenă (derivaţi) 5, 265
Dowex (caracteristici) 7, 397
DSM (procedeul) 2, 96
DSM — Stamicarbon (procedeul) 5, 313

E

Economie şi organizare (documentare) 3, 190; 4, 255; 9, 584; 11, 828; 12, 785
Ecuaţii de regresie (fabricarea Pinetox) 5, 303
Editura tehnică (2 decenii de activitate) 4, 206
Eficienţa economică — (investiţii) 9, 575
Eficienţa economică — (cercetare) 10, 596
Electrolitic (brevet rafinare metale) 2, 98
Electroliza (cupru) 4, 227
Electroliza sării (anozi de titan) 8, 494
Electronic — (regulator laborator) 11, 708
Energie liberă (formare hidrocarburi) 5, 287
Epton (metode titrare) 7, 389
Esteri ai acetoxiflavonelor (brevet) 3, 144
Etanolamine (cinetica sintezei lor) 1, 3
Etilena (materii prime pentru) 6, 365
Etilenclorhidrina (sinteza) 12, 743
Etilenglicoli (ca agenţi de transfer termic) 4, 193
2-etilenhexanol (proces japonez) 4, 250
Etilenoxid — (hidroclorurare) 12, 743
Etoxilaţi (alcooli graşi) 7, 389
Experiment multifactorial (ortogonal) 4, 237
Extracţie cu solvenţi (conferinţă apr. 1971) 1, 22
Extracţie lichid/lichid 11, 699
Extrapolare inst. de fluidizare 8, 491
Extremal unimodal (linii izometrice în proces) 4, 236

F

Fabrica de antibiotice-Iaşi 6, 360
Fabrica de medicamente Terapia (titular brevet) 3, 144
Fabrica de produse chimice SIN (titular brevet) 5, 278; 9, 548
Fauser-Montedison (procedeul) 5, 314
FDA (Food and Drug Adm) 1, 57
FEF (negru de fum) 5, 291
Fenoclorfos 3, 125
Fenil acetamida 9, 527
Fenilacetilenă (condensări cu) 6, 323
Fenilhidrazone 9, 526
Fenol (la Combinatul chimic-Făgăraş) 3, 158
Fenoxatelurină (dehalogenări) 3, 131
Fenoxatelurin (10, 10-dihalogenuri) 10, 613
Fenoxatiină (amide derivate) 7, 393
Ferite de nichel 7, 429
Fitofarmaceutice (remanenţă în agricultură) 7, 400
Fluide — (curgere prin site moleculare) 5, 293
Fluoroborat de fenil hidrazoniu 9, 526
Fluosilicat de sodiu (descompunere) 4, 220
Fontă aliată (analiză) 3, 173
4-formiltioxantona, 4, 205
Fosfat de amoniu, procedeul Uhde- (documentare) 1, 62
Fosfogips (valorificare), 9, 531.

G

Gaciu (sorturi şi curbe distilare) 4, 200
Galvanică (depuneri pe cale) 8, 497
Galvanică (depuneri aliaje) 12, 761
Gaze sulfuroase (purificare) 11, 692
Gaz metan (reducere sulfurit de cupru) 9, 537
Gaz metan (cuptoare cu) 10, 621
Germaniu (combinaţii complexe) 3, 171
Germaniu (det. cu astrazon) 1, 43
Getica (titular brevete) 2, 98
Girdler (procedeul) 5, 313
Gradient de temperatură (determinare) 1, 11
Grande Paroisse (procedeul) 5, 314
Grupul Borzeşti (Pinetox) 3, 158

H

HAF (negru de fum) 5, 291
HCH (la Combinatul chimic Rm. Vîlcea) 3, 158
Hexadecilsulfat de sodiu 1, 32
Hidroacridine (obţinere) 7, 385; 8, 451; 11, 677
Hidrocarburi alcanice (cromatografie) 9, 568
Hidrocarburi aromatice (note consum mondial) 2, 110
Hidroclorurarea (fază lichidă) 12, 743
Hidroliza alcalină (amide) 9, 527
Hidroliza alcalină (nitrili) 6, 327
Hidroliza alcalină (tioamide) 3, 129
Hidroperoxid de cumen (descompunere) 9, 549
Hidroxilamoniu (săruri de) 4, 213
Hirschler (nomogramă viscozitate) 4, 201

I

ICECHIM (titular brevete) 6, 336
ICECHIM (cercetări chimico-farmaceutice) 6, 348
Ilide C-N 11, 669
Indigo (Clormetilare) 5, 286
Indiu (det. spectrofotometrică) 7, 409 12, 770
Industrie anorganică (documentare) 1, 61; 2, 118; 4, 253; 5, 317; 6, 383; 8, 508; 9, 582
Industria azotului (recuperare căldură în) 1, 33
Industria chimică (din Romania pe calea progresului) 1, 1
Industria chimică (dezvoltare) 5, 309; 6, 375; 8, 449; 10, 649.

Industria chimică (R. P. Bulgaria) 7, 436
Industria chimică (chimia fizică în) 3, 179; 10, 592
Industria chimică (nivel tehnic) 10, 651
Industrie organică (documentare) 2, 119; 3, 189; 4, 255; 6, 384; 7, 443; 8, 510; 9, 583; 10, 660; 11, 727; 12, 783
Industria petrochimică (dezvoltare) 6, 376
Influența produselor chimice (asupra vieții) 1, 54
Infraroșu (absorbție în) 4, 241
Infraroșu (spectre de 2-benzil 4-feniltiazoli) 3, 124
Inginerie chimică (cronică) 10, 647
Inginerie chimică (documentare) 1, 60; 2, 117; 3, 188; 4, 252; 5, 317; 6, 382; 7, 441; 8, 508; 9, 580; 10, 657; 11, 725; 12, 781
Inhibitori de coroziune (consultații) 1, 42
Insecticid Pinetox 5, 303
Instalații pilot (optimizare) 4, 235
Institutul Chimigaz (titular brevete) 3, 144
Institutul de cercetări chimice ICECHIM (titular brevete) 6, 336
Institutul Politehnic București (CEBIN) 1, 42
Interferometrică (metoda la soluții apoase) 3, 176
Intreprinderi chimice (optimizarea producției) 1, 46
Investiții (în Europa de Vest) 10, 652
Investiții dezvoltare (eficiență) 9, 575
Ioni de sodiu (schimb cu ioni de calciu) 3, 145
ISAF (negru de fum) 5, 291
IUPAC (publicații) 9, 552
Izopren (consumuri specifice) 3, 179
Izopropilfenilacetamida 9, 527
Împiedicări sterice 8, 453
Îngrășăminte 2, 87; 114
Îngrășăminte (levigare SA) 12, 757
Îngrășăminte cu azot (recuperare căldură) 1, 33
Îngrășăminte cu azot (RPU) 7, 436
Îngrășăminte cu azot (îmbunătățiri) 8, 500
Îngrășăminte chimice (documentare) 1, 62; 3, 188; 6, 383; 8, 509
Îngrășăminte complexe 9, 574
Îngrășăminte compuse 3, 183
Îngrășăminte fosfatice 6, 379
Întărirea lianților (recenzie) 4, 240

L

Lewatit (caracteristici) 7, 397
Librium (clordiazepoxid) 1, 57
Linde — 4A (site moleculare) 5, 293
Liofilizare (reacție de suprafață în produsele) 4, 246

M

Magneziu (carbonat bazic de) 7, 420
Mașini electronice de calcul (utilizare) 6, 361
Medicamente (note) 2, 112
Medicamente (documentare) 3, 189; 6, 384; 7, 444; 8, 510; 10, 660; 12, 783
Medicamente (progrese) 11, 665
MEG (monoetilenglicol) 4, 193
L-metil (*p*-aminobenzoat) 9, 526
L-metil (cianacetat) 9, 525
L-metil (*p*-nitrobenzoat) 9, 525
Metale (brevet rafinare electrolitică) 2, 98
Metale neferoase și rare (documentare) 1, 62; 2, 118; 3, 189; 4, 253; 5, 318; 6, 383; 7, 442; 8, 509; 9, 582; 10, 658; 12, 782
Metasistox 3, 125
Metiletilfenilacetamida 9, 527
Metil izobutilcetona (procedeul japonez) 4, 250
N-metil-1-naftilcarbamat (brevet) 6, 336
Metilparation, 3, 125
9-metil-perhidroacridina 11, 677
4-metiltioxantonă 4, 203
Metode fizice de analiză (anunț CDICP) 5, 296
Metode statistice (aplicații reactor) 3, 159
Microcalorimetru Calvet 6, 353
Microscopie electronică 11, 717
Micropompă de laborator (brevet) 9, 544
Milori (albastru) 3, 139
Ministerul Industriei Chimice (titular brevet) 2, 98; 3, 144; 6, 336
Model matematic (aplicații alumină) 2, 79
Model matematic (optimizare) 10, 609
Model de reacție (transfer masă) 4, 233
Molibden (det. spectrofotometrică) 6, 370
Molibdat de fier 7, 405
Monex (praf stingere incendii) 4, 251
Monofactorial (experiment) 4, 235

N

NDC (naftalida acetilacetică) 11, 683
NDM (metoda densitate -GM) 4, 201
Nefeline (sinterizare) 8, 472
Negru de fum (studii noi fabricații) 5, 287
Negru de fum (RES) 12, 751
Nichel (catalizator cu) 6, 343
Nichelare electrolitică 5, 297
Nitrili (hidroliza) 6, 327
o-și *p*-nitroclorbenzen (dozare) 2, 70
Nitrofosfați (procedeul PEC) 3, 183
Nitrozamine 8, 451
Nivelmetru diferențial 2, 107
Norsk-Hydro (procedeu) 2, 95

O

Octanol (proces japonez) 4, 249
Optic-active (arilhidrazone) 9, 523
Optimizare (activitate productivă) 1, 46
Optimizare (instalații-pilot) 4, 235
Organizare producție 1, 46; 4, 235; 8, 487; 10, 609
Ortobutil fenol (brevet) 3, 144
Orto-nitroclorbenzen (dozare) 2, 70
Oțel inoxidabil (Cr — Ni — Mo — Cu) 9, 564
Oțel inoxidabil (X_2CrNi 18-9 rezistență coroziune) 9, 561
Oxidare anodică (sîrme aluminiu) 11, 717
Oxid de crom (catalizator cu) 6, 343
Oxid de etilenă (hidroclorurare) 12, 743
Oxigen molecular (oxidare cu) 11, 689

P

Parafine (sorturi) 4, 200
Parametrii (titrimetrie) 2, 99
Paranitroclorbenzen (dozare) 2, 70
PEC Potasse et engrais chim. (nitrofosfați) 3, 183
PEG (polietilenglicol) — det. 7, 389
Perhidroacridină (derivați de la) 7, 385; 8, 451
Petrochimie (conferință) 7, 400
Petrochimie (documentare) 1, 63; 2, 120; 3, 190; 4, 255; 7, 444; 11, 727; 12, 784
Pigment albastru de fier 3, 139
Pinetox (insecticid) 3, 158; 5, 303
4-piperidone-1-alchil (condensare cu) 2, 75
Piridiniu (săruri) 5, 267
Pirită (note prod. mondială) 2, 111
Pirofosfat 2, 87
Pironina G (reacție cu In(III) 7, 409
Pitot-Prandtl (tuburi simplificate) 7, 423
Plăci și bare de aluminiu (prospect Alro) 3, 111
Plumb (decuprare) 12, 747
Polifosfați (valoarea nutritivă) 2, 90
Polimeri hidrosolubili (brevet) 3, 144
Polivanadat de sodiu (separare) 6, 341
Poluare atmosferă (studii) 11, 712; 12, 732
Poluare (doc.) 4, 255
Prednizolona acetat 9, 530
Premiul Nobel în Chimie 2, 74
Procedeul CO (acid sulfuric) 1, 58
Procedeul Kowa Seyko (doc.) 1, 61
Produse chimice (influența asupra vieții) 1, 54
Profil de fabricație optim (determinare) 8, 487
Programare dinamică (optimizare) 10, 609
Programare liniară (det. profil) 8, 487
Proiectare reducere cheltuieli 9, 576
Propenoxid (în sist. ternar) 3, 149
Protecția muncii 2, 105—107
PSBA (note medicament) 2, 113

R

Radiochimie (documentare) 10, 659; 12, 783
Radioizotopi (analize cromatografice) 7, 413
Rășini schimbătoare de ioni (adsorbție) 7, 397
Reacții catalitice eterogene 8, 482; 9, 557
Reacții chimice în soluție (recenzie) 4, 240
Reacții de suprafață (produse liofilizate) 4, 246
Reactoare catalitice (curgere prin) 6, 361

Reactor chimic (metode statistice) 3, 159
Reactor diferenţial 7, 401
Reactor diferenţial (pentru studiul cineticii) 8, 482; 9, 557
Reactoare nucleare 7, 437
Rebonex H (negru de fum) 5, 291
Recenzii 1, 26; 2, 104; 3, 128,; 4, 240; 5, 285; 6, 336; 8,464; 9, 552; 556; 10, 662;
Recipiente de presiune (nivelmetru) 2, 107
Rectificare (calcul reflex minim) 6, 355
Recuperarea căldurii reziduale 1, 33
Regulator electronic (pentru laborator) 11, 708
Reineke (sare dozare aur) 7, 417
Revista de chimie analitică 10, 626
Rezonanţă magnetică nucleară 10, 603; 12, 737
Ricinoleat alcalin (conversie) 5, 278
Romacril 7, 404

S

SAI (Scottish Agricultural Ind.) procedeu 2, 93
Sare Reineke (dozare aur) 7, 417
Schemă logică 8, 490
Schimbători de ioni (recenzie) 9, 556
Schwartze (metoda) 3, 159
SCHZ — Kaltenbach (procedeul) 2, 95
Scurte comunicări 1, 7; 12; 20; 2, 70; 107; 3, 124; 131; 137; 171; 5, 268; 277; 286; 6, 326; 334; 348; 9, 530; 544; 10, 613; 642; 11, 682; 12, 779
Seebeck (efect) 1, 9
Seleniu (obţinere) 11, 692
Semiconductoare (documentare) 1, 62; 2, 118; 3, 189; 4, 254; 5, 318; 6, 383; 7, 442; 8, 509; 9, 581; 10, 659; 11, 725; 12, 783
Silicat de aluminiu (la cracarea catalitică) 3, 166
Siliconi (chimia şi tehnologie) recenzie 1, 26
Siliconi Wacker (prospect) 3
Similitudine hidrodinamică 8, 491
SIN (titular brevet) 5, 278; 9, 548
Sinterizare nefeline 8, 472
Site moleculare (schimb de ioni în) 3, 145
Site moleculare (cristale) 8, 479
Site moleculare (preparare) 6, 331
Site moleculare (absorbţie în IR la) 4, 241
Site moleculare X 5, 293
Sîrmă laminată de aluminiu (Prospect Alro) 3,
SMP (site moleculare) 4, 241; 5, 293
Soda (calcinare BSB) 8, 465
Sodă caustică (la Combinatul chimic-Borzeşti) 3, 158
Soluţii apoase (metoda interferometrică) 3, 176
Solvenţi nemiscibili (extracţie cu) 11, 699
Sorbenţi (caracteristici) 5, 293
Spectrală (analiză fontă aliată) 3, 173
Spectre de absorbţie (electronică) 5, 269
Spectre de RMN 8, 451
Spectre de vibraţie (derivaţi benzen) 5, 285
Spectrometrie în infraroşu 4, 241
Spectroscopie în infraroşu (catalizatori V — Mo) 3, 133
Spectroscopie RMN 10, 604
Spectrofotometrie (det. Molibden) 6, 370
Spectrofotometrie (de absorbţie atomică) 6, 334
Spectrofotometrie (estimări) 7, 409
Spectrofotometrie (dozare indiu) 12, 770
Spectrofotometrie (dozare izomeri nitroclorbenzen) 2, 70
Spectroscopie (det. Ge.) 1, 43
Spineli de aluminiu 5, 268
Spinul nuclear 10, 604
Stamicarbon (procedeu) 2, 96
Stanare 6, 349; 9, 545
Staniu lucios (depunere galvanică) 6, 349; 9, 545
Stereoizomerie (arilhidrazone) 9, 523
Stereoizomerie (9 metilperhidroacridine) 11, 677
Stibiu (de înaltă puritate) 1, 23
Ştiri din întreprinderi 3, 158; 6, 348; 360; 7, 404
Strejc (metode) 3, 159
Substanţe capilar-active (transfer de masă) 1, 27
Substanţe fitofarmaceutice (documentare) 1, 63; 2, 120; 6, 385; 7, 444; 8, 511; 9, 583
Substanţe organice (spectre de absorbţie) 5, 269
Substanţe pure (documentare) 1, 62; 2, 118; 3, 189; 4, 254; 5, 318; 6, 383; 7, 442; 8, 509; 9, 582; 10, 659; 11, 725; 12, 782
Substanţe superficial active 6, 385
Substanţe tensioactive cationice 5, 265
Sulf (producţie mondială) 9, 533
Sulfatare (alcooli graşi) 7, 389; 8, 458
Sulfat de cupru (din electrolit epuizat) 4, 228
Sulfat feros (din electrolit epuizat) 4, 228
Sulf din minereuri (valorificare) 5, 283
Sulfuri de cupru (reducere cu CH_4) 9, 537; 11, 695
Susceptibilitatea magnetică (catalizatori) 3, 121

T

Tambur rotativ (agregate cu) 10,615
TEG (Trietilenglicol) 4, 193
Telur (obţinere) 11, 692
TEM (trietilenmelamina) 1, 57
Tematica (Revista de chimie) 3, 192
Tenifer (procedeul) 1, 22
Tensioactive (substanţe cationice) 5, 265
TEPA (trietilenfosforamida) 1, 57
Terapia (titular brevete) 3, 144
Termodinamică (sinteza etanolamine) 1, 3
Tetrafosfat (tetrametafosfat) 2, 87
Tioamide (hidroliza) 3, 129
Tiocinamamida 3, 129
Tioindigo (clormetilare) 5, 286
Tioureea (compuşi) 12, 733
Tioxantona (derivaţi) 4, 203
Titan (anozi la electroliză) 8, 494
Titrimetrie (parametri fundamentali) 2, 99
Tîrgul Leipzig 4, 197; 9, 548
Tîrgul de la Plovdiv 11, 668
TOP (5-octilpirogalol) 6, 370
Topire zonară (stibiu) 1, 23
Toxicologie (consfătuire) 5, 308
Transfer de masă (factori de influenţă) 1, 27
Transfer de masă (în sist. solid-lichid) 4, 231
Transfer termic (agenţi de) 4, 193
Trimetilamoniu (săruri) 5, 267
Tuburi Pitot-Prandtl 7, 423
TVA (procedeul) 2, 97

U

Ultrasonică (metoda precipitare) 7, 420
UPRUC Făgăraş (noi utilaje) 6, 348
Ureea 7, 432
Utilaje (cost) 8, 504
Utilaje (standardizare) 10, 650
Utilaje (materiale de construcţie) 5, 311
Utilaje (emailate antiacid), 11, 702
Uzina de aluminiu Slatina — (mărire) 3, 158 (aliaje noi) 7, 404
Uzinele 9 Mai (diclordon) 6, 348
Uzinele chimice Getica (titular brevet) 2, 98
Uzina chimică Valea Călugărească — dezvoltare 3, 158
Uzina chimică Valea Călugărească — instalaţii noi 6, 360
Uzina de medicamente Bucureşti (titular brevet) 2, 98; 9, 548
Uzina de produse chimice AZUR (detergenţi lichizi) 6, 348
UFIC Săvineşti (azotat de amoniu) 3, 158

V

Valium (diazepam) 1, 57
Vanadiu (din bauxite) 6, 337
Vanadiu-molibden (catalizatori pe bază) 3, 133
Vitamina B_1 (stabilizare săruri) 9, 548
Vitamina C (brevet purificare) 2, 98
Violet de metil (brevet preparare) 2, 98
Vionit (caracteristici) 7, 397
Vionit (CS-3A) 9, 549
Votator-Girdler (procedeu sulfonare) 8, 459

W

West-Gaeke (metodă dozare SO_2) 11, 682

X

p-Xilen (separare proces Krupp) 4, 250

Z

Zinc (microdozare) 1, 20
Zirconiu (spectre absorbţie, compuşi) 6, 367.

Brevetele de invenţie abstractizate în ordinea lor numerică

Nr. brevet	Clasa OSIM	C I B	Nr. şi pag. RdC.
43 443	12 o 11	CO 7 c	5, 278
51 093	12 q 16	CO 7 c	3, 144
51 095	39 c 25/01	CO 8 f	3, 144
51 136	12 q 24	CO 7 d	3, 144
51 224	12 o 11/12	CO 7 c	6 336
51 226	40 c 1/10,16	C 22 d	2, 98
51 227	12 0 21	CO 7 c	2, 98
51 249	12 0 17/01	CO 7 c	6, 336
51 292	12 o 11	CO 7 c	9, 548
51 296	30 2/20	A 61 K	9, 548
51 354	22 b 11	CO 9 b	2, 98
51 839	12 i, 21/14	C 01 b	12, 736
51 916	22 f, 14	C 09 c	12, 756
51 986	49 d^2, 1/14	C 23 g	12, 736
52 001	42 k, 40	G 01 I	12, 736
52 043	22 f, 7	C 09 c	12, 756
52 047	12 q, 6/01	CO 7 c	12, 756
52 095	12 m, 5/02	C 01 f	12, 756

Titularii brevetelor de invenţie abstractizate în revistă

— Fabrica de medicamente Terapia 3,144
— Fabrica de produse chimice SIN 5, 278; 9, 548
— Institutul de cercetări Chimigaz 3, 144
— Institutul de cercetări chimice ICECHIM 6, 336
— Ministerul Industriei Chimice 2, 98; 3, 144; 6, 336
— Uzina chimică Getica 2, 98
— Uzina de medicamente Bucureşti 2, 98; 9, 548.

Titlurile brevetelor de invenţie abstractizante în revistă

— Procedeu continuu de fabricare a acetoacetaţilor de alchil 6, 336.
— Procedeu de activare a reacţiei de conversie a ricinoleatului alcalin în acid sebacic şi alcool octilic 5, 278.
— Procedeu de intensificare a rafinării electrolitice a metalelor 2, 98.
— Procedeu de obţinere a esterilor acetoxiflavonelor 3, 144.
— Procedeu de preparare a violetului de metil 2, 98.
— Procedeu de purificare a acidului sebacic 9, 548.
— Procedeu de purificare a vitaminei C 2, 98.
— Procedeu de stabilizare a unor săruri de vitamina B_1 folosite în diferite forme farmaceutice 9, 548.
— Procedeu pentru obţinerea N-metil-1-naftil carbamatului 6, 336.
— Procedeu pentru polimerizarea polimerilor hidrosolubili 3, 144.
— Procedeu pentru prepararea orto-butilfenolului secundar 3, 144.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

acetonitril

CH_3CN

— Puritate, % min.	99
— Aciditate exprimată ca acid acetic, % max.	0,005
— Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max.	6
— Apă, p.p.m. (greutate) max.	500
— Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max.	500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PETROCHIMIE — PITEȘTI

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236

UZINA DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

OCNA MUREȘ • Str. Războieni nr. 1 • JUDEȚUL ALBA

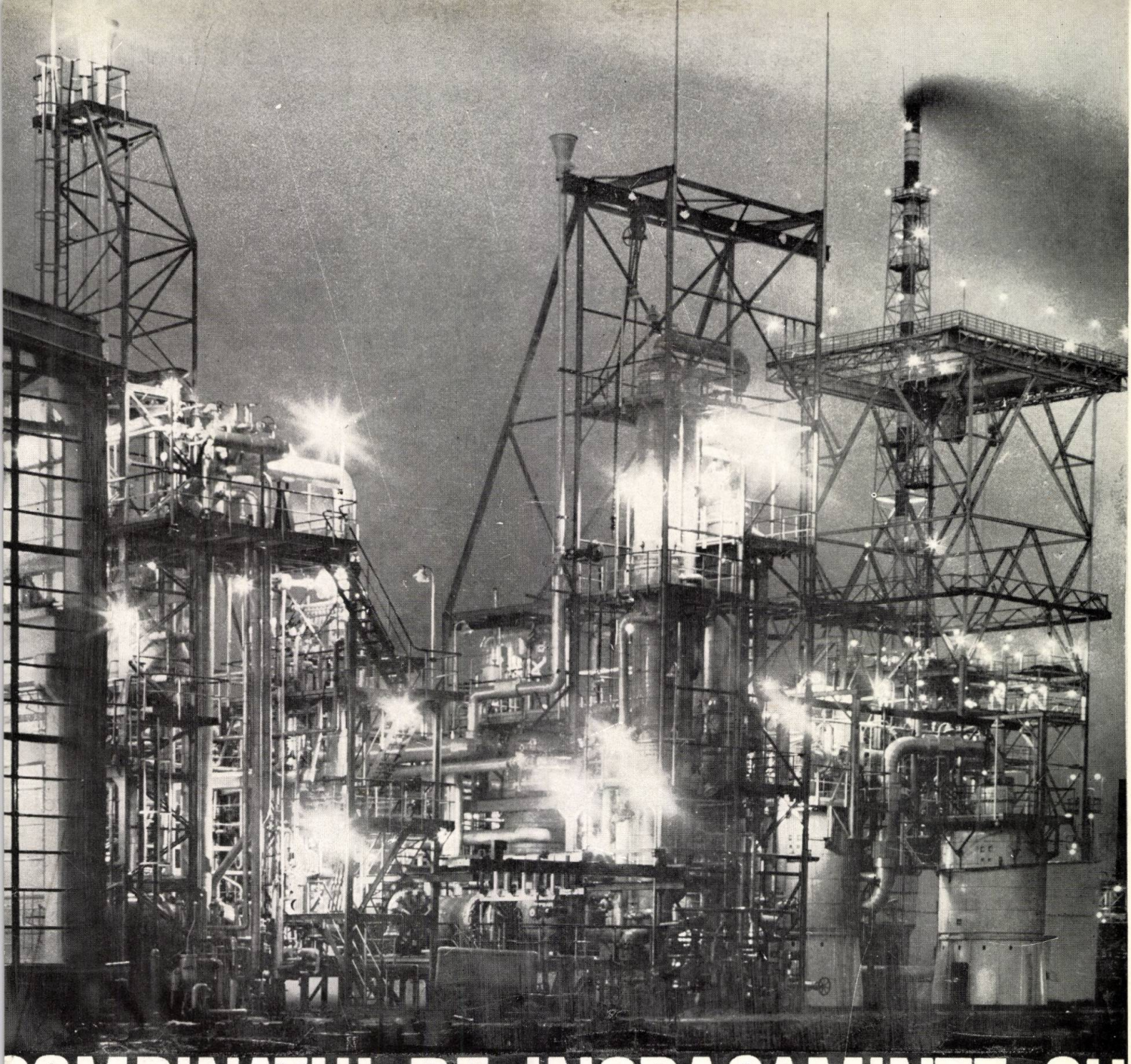
Livrează:

- Sodă calcinată grea, greutatea volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic
- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată, 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

UPSOM

◇ Ionosil ◇ Sodil ◇ Carbonat de magneziu tehnic ◇ Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
◇ Oxid de magneziu tehnic ◇ Oxid de magneziu farmaceutic

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE—TÎRNĂVENI



COMBINATUL DE INGRASAMINTE CU AZOT TG.MURES

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

FĂGĂRAȘ

PRODUCE
ȘI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

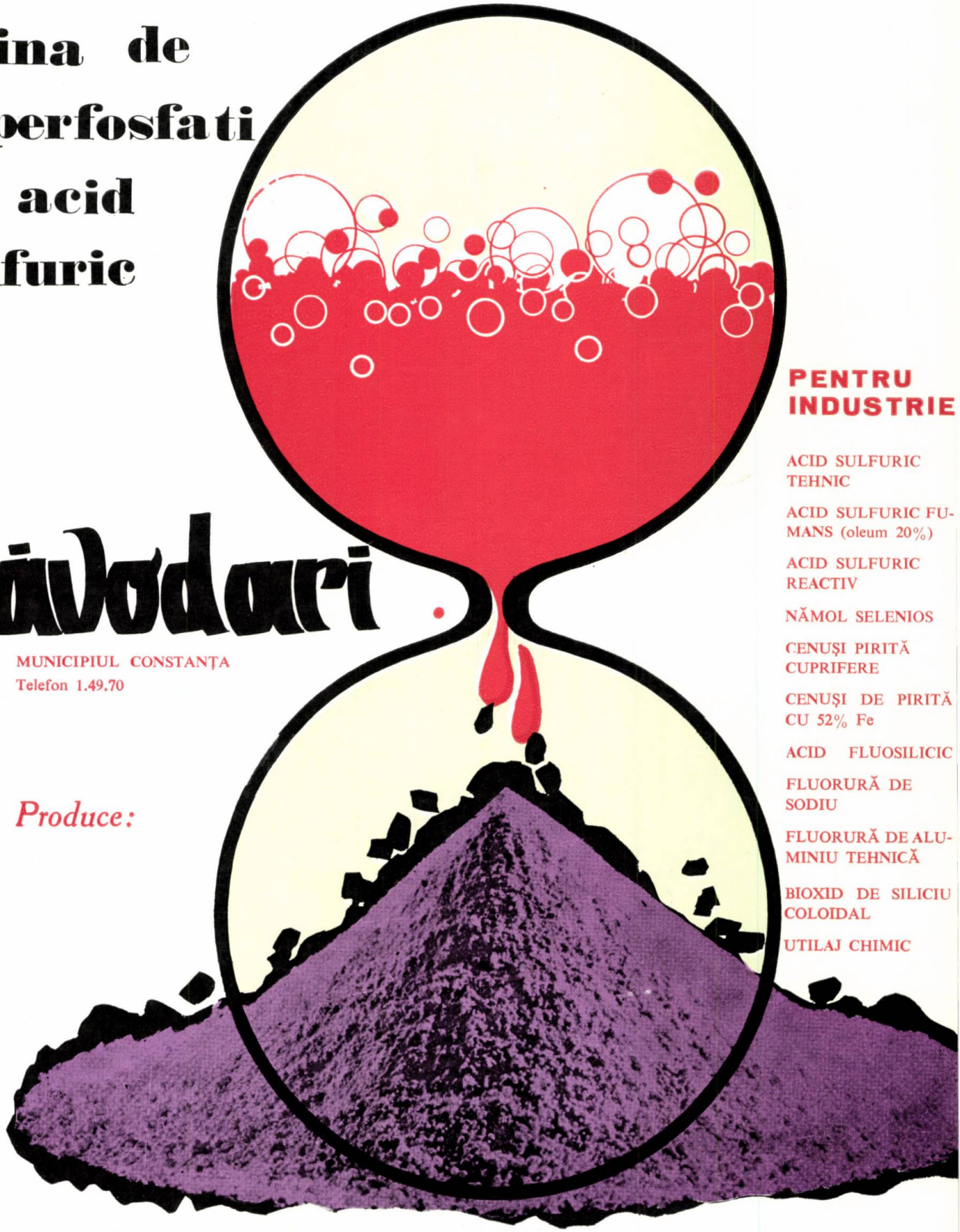
Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică : AZOMURES • Telex: 035—246

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — FĂGĂRAȘ

Uzina de superfosfati si acid sulfuric

Năvodari

MUNICIPIUL CONSTANȚA
Telefon 1.49.70



Produce:

PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC TEHNIC

ACID SULFURIC FUMANS (oleum 20%)

ACID SULFURIC REACTIV

NĂMOL SELENIOS

CENUȘI PIRITĂ CUPRIFERE

CENUȘI DE PIRITĂ CU 52% Fe

ACID FLUOSILICIC

FLUORURĂ DE SODIU

FLUORURĂ DE ALUMINIU TEHNICĂ

BIOXID DE SILICIU COLOIDAL

UTILAJ CHIMIC

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat pulbere — Superfosfat granulat

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI SI VOPSELE

FABRICA

ANTICOROZIVUL

PRODUCE

— Elaborează materiale și procedee de aplicare menite să apere suprafețele de metal, beton și lemn de acțiunea agenților chimici agresivi.

— Produce armături și pompe anticorosive din metale protejate anticorosiv, grafit impregnat, cît și din materiale plastice rezistente la agenți corosivi.

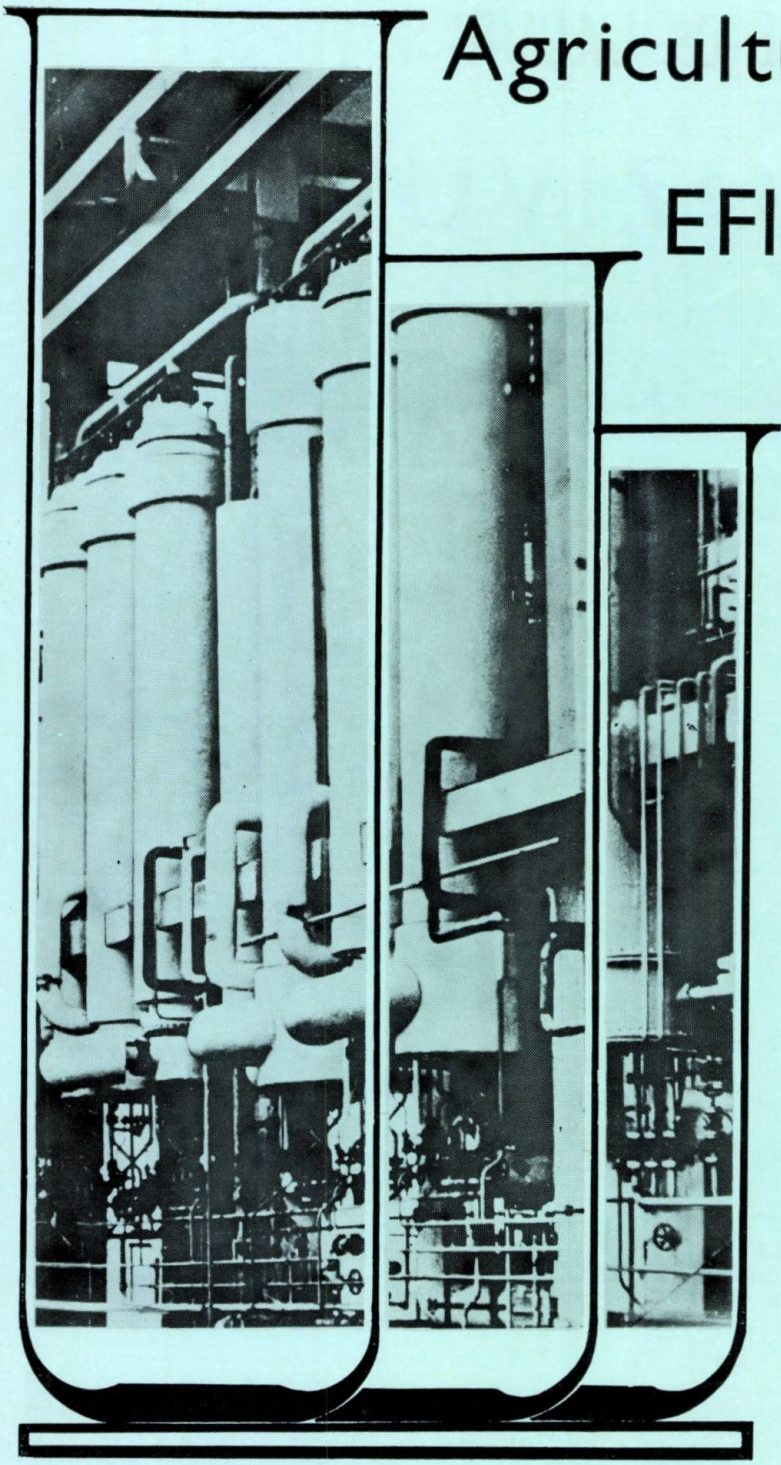
— Confecționează din materiale plastice utilaje și construcții rezistente la agenți chimici.

— O gamă largă de chituri și mortare rezistente la diverse medii corosive.

— Adezivi necesari aplicării protecțiilor și confecționării unor utilaje.

— Cauciuc spongios pentru diverse scopuri.

FABRICA «ANTICOROZIVUL»
BUCUREȘTI, ȘOS. VITAN Nr. 112



Agricultură

EFICACE

Îngrăşăminte

EFICACE

Îngrăşămintele NPK—se pot utiliza ca noi tipuri de îngrăşăminte complexe granulate.

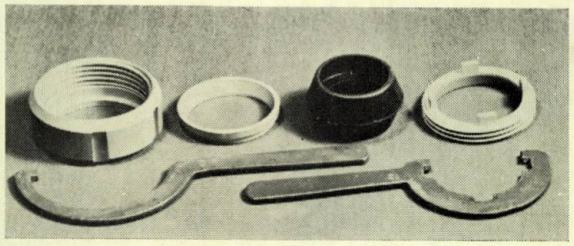
Avantajul îngrăşămintelor NPK—în comparaţie cu îngrăşămintele simple—rezultă din eficacitatea mărită în sol şi din economiile considerabile care se realizează la producţie, manipulare şi încorporare.

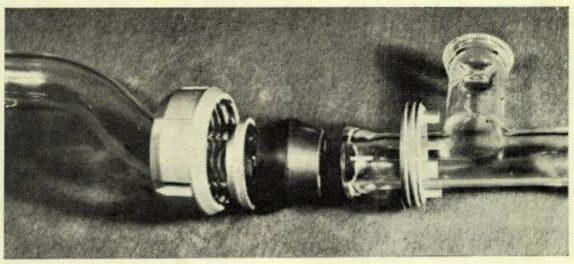
Instalaţia industrială pentru obţinerea îngrăşămintelor complexe NPK, s-a construit după procedeul cehoslovac, într-o mare unitate din Republica Socialistă Cehoslovacă, după mulţi ani de experienţă într-o staţie pilot, la o capacitate apreciabilă de 500t/zi îngrăşăminte NPK de tipul 12—20—20, dînd satisfacţie deplină. Separarea continuă a azotatului de calciu, printr-un procedeu de cristalizare prin răcire directă—cea mai importantă secţie din instalaţie—este protejată prin brevete în Republica Socialistă Cehoslovacă, în numeroase ţări din Europa, şi în alte continente.

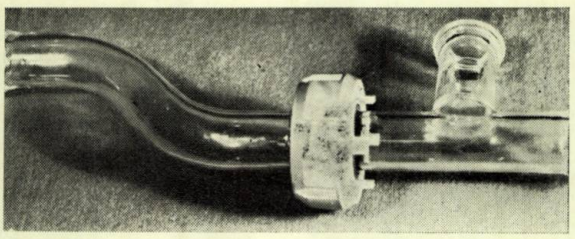
Technoexport

Societate pe acţiuni pentru comerţ exterior
Václavské nám. 56, Praha 1, Cehoslovacia

CONDUCTE TUBULARE SIAL® PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ, FARMACEUTICA ŞI ALIMENTARA, PRECUM ŞI PENTRU DOMENII ÎNRUDITE







În fabricarea conductelor de sticlă, Cehoslovacia ocupă astăzi un loc de frunte printre producătorii de sticlă tehnică. Aceasta datorită atenției deosebite acordate elaborării acestui produs, și faptului că producerea conductelor de sticlă este considerată ca un sector de sine stătător, mai mult sau mai puțin independent.

Conductele de sticlă pentru instalații, sînt produse în Cehoslovacia dintr-o masă specială de sticlă borsilicat SIAL® prin trefilare și corespund tuturor cerințelor impuse acestui fel de conducte. Materia primă prezintă o rezistență excelentă chimică și mecanică și corespunde practic tuturor condițiilor termice uzuale.

Tuburile din sticlă SIAL® sînt produse cu diametre interioare de 15, 25, 32, 40, 50, 60 și 65 mm și, în lungimi pînă la 3 000 mm, și într-o serie completă de fitinguri (coturi cu diferite raze de curbură, ramificații, reducții, fitinguri în cruce obturatoare, accesorii, legături, cleme și elemente de închidere, robinete de purjare, supape acționate manual și pneumatic. Capetele țevilor sînt de formă conică sau rectificate sferic. Legătura dintre ele se face cu ajutorul flanșelor sau a legăturilor filetate.

Tuburile de sticlă cehoslovace prezintă următorii parametri tehnici de aplicabilitate: presiunea de lucru pînă la 6 at pentru capete conice și de 4 at pentru capete rectificate sferic; temperatura maximală de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creștere și 60°C la scăderea temperaturii. Aceasta permite folosirea lor într-o serie de întreprinderi din diferite ramuri industriale în care este necesar transportul de lichide.

Pe lîngă utilizarea clasică în transportul de lichide, țevile din sticlă și-au lărgit în ultimul timp, domeniul de utilizare, ele fiind folosite pentru scopuri speciale, ca, de exemplu: la schimbători de căldură (preîncălzirea aerului în recuperatoare) și la reactori pentru fotosinteze.

Faptul că țevile de sticlă cehoslovace SIAL®, sînt produse anual în lungimi de cîteva sute de kilometri și sînt livrate în mai multe țări, dovedește că aceste produse au fost verificate și s-au impus în practica industrială.

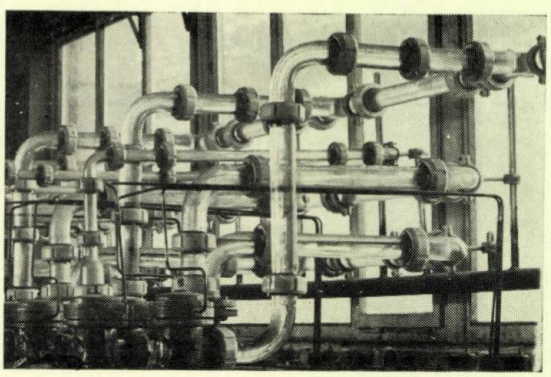
Producător:

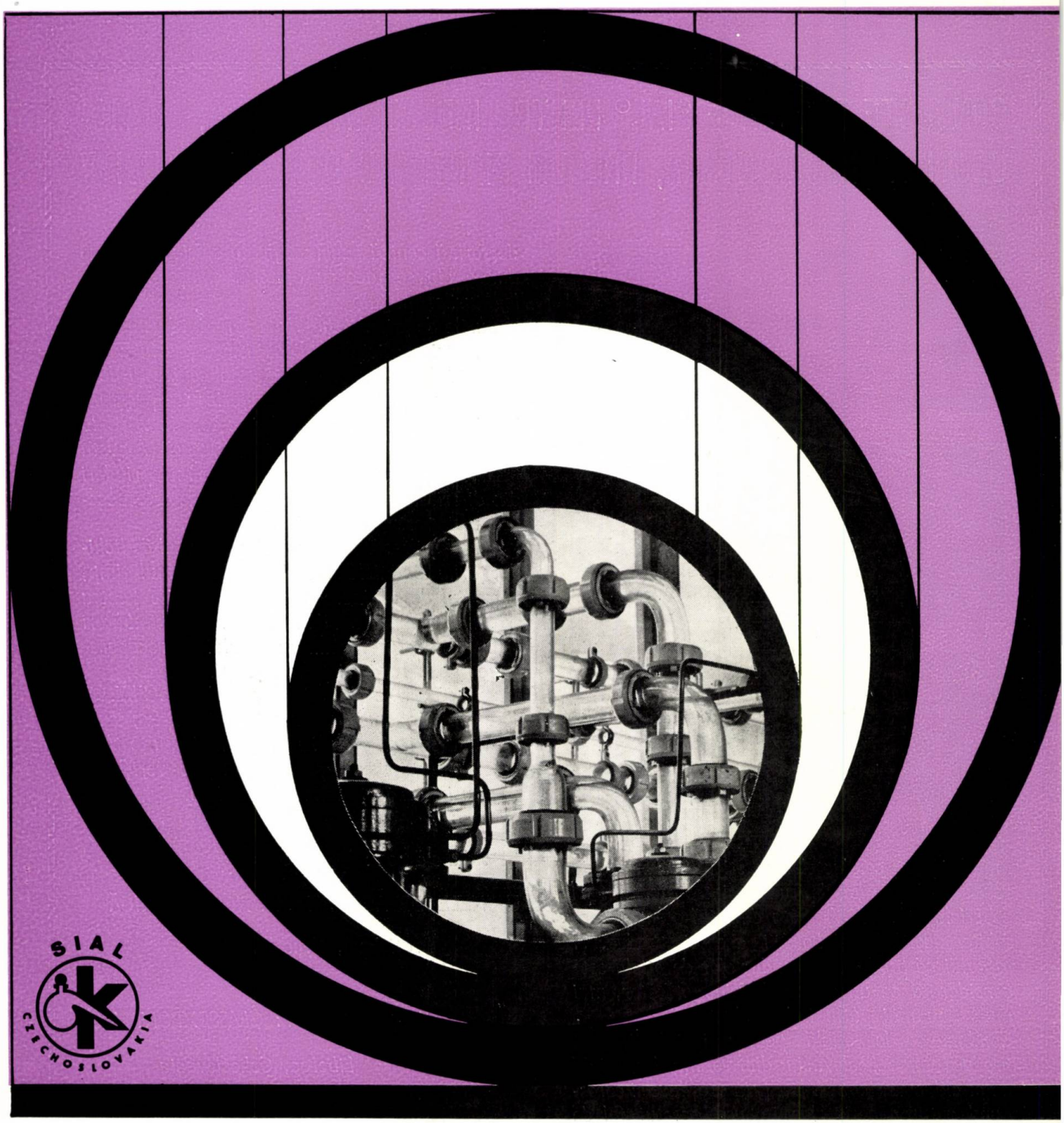
UZINELE SLOVACE PENTRU STICLĂ TEHNICĂ

Bratislava, Cehoslovacia

Exportator: GLASSEXPORT A.G.

Liberec, Cehoslovacia





CONDUCTE DE STICLĂ SIAL ®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică în vertical, din masa de sticlă specială, borosilicat SIAL ®. Această sticlă prezintă o rezistență mare chimică și mecanică și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale.

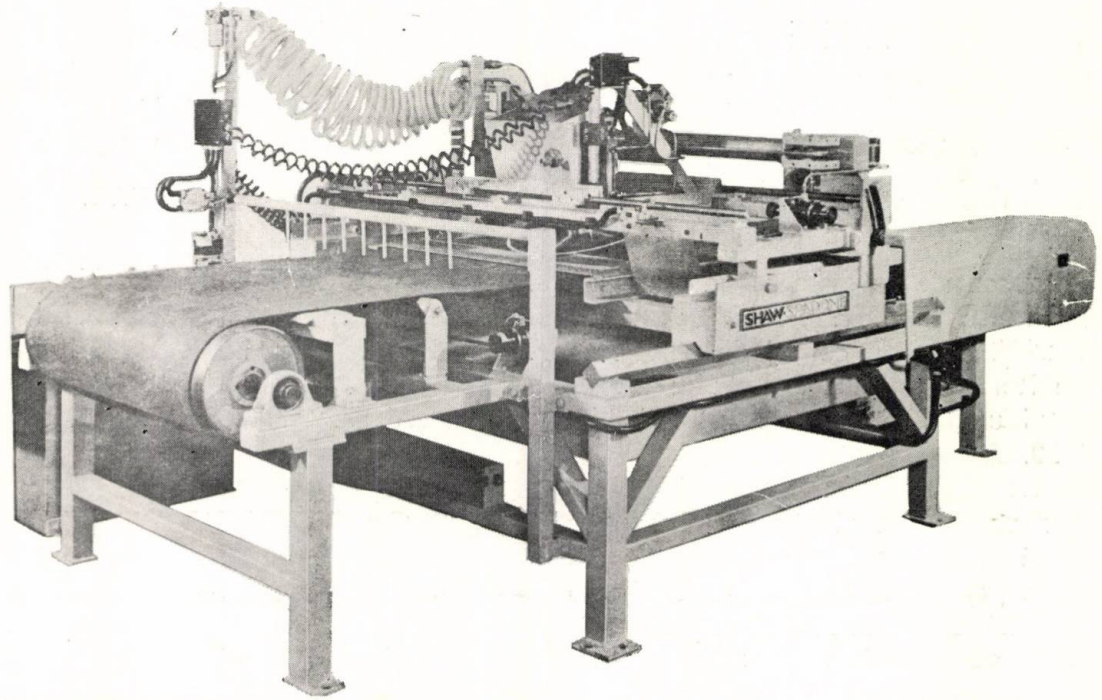
Țevile de sticlă sînt produse cu diametru interior de 15, 25, 32, 40, 50, 60, 65 mm, cu lungimi pînă la 3 000 mm, însoțite de o serie completă de piese auxiliare. Parametrii tehnici ai posibilităților de folosire: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creșterea temperaturii, și 60°C la scăderea temperaturii, fac posibilă folosirea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, care lucrează cu transportul de fluide.

Importator: TEHNOIMPORT, C. P. 110 — București. MAȘINIIMPORT, Calea Victoriei 133, București
Producător: Slovenské závody technického skla. Bratislava, Cehoslovacia
Exportator: GLASSEXPORT A. G., Liberec, Cehoslovacia

PUBLICOM

ECHIPAMENTUL SHAW-SPADONE

reprezintă ultima expresie a tehnicii în domeniul producţiei de anvelope



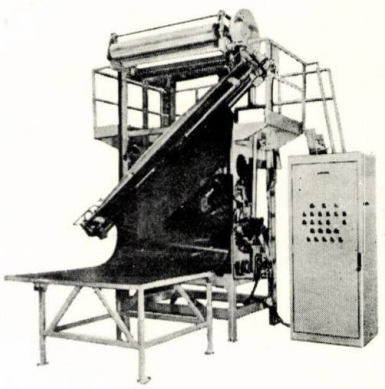
ASTFEL...

MAŞINA DE TĂIAT BENZI DE RULARE

Maşina de tăiat benzi de rulare Shaw-Spadone este concepută pentru viteze mari, de pînă la 22,5 m pe minut şi pentru tăieri de mare precizie pînă la 25 tăieri pe minut. Se recomandă pentru tăierea benzilor de rulare cu o lăţime de pînă la 36" (914 mm) şi o grosime de pînă a 2" (51 mm).

MAŞINA DE TĂIAT ÎN DIAGONALĂ

Maşinile verticale de tăiat în diagonală sînt echipate cu dispozitive automate pentru evacuarea şi ajustarea materialelor realizînd tăierea materialelor la viteze mari, pe o lăţime de pînă la 60" (1524 mm) şi o lungime de pînă la 90" (2286 mm). Printre materialele tipice se numără cord de anvelope, textile de mare rezistenţă, ţesături din sîrmă, materiale Vee pentru curele.



Alte echipamente Shaw-Spadone: Maşini de îmbinare la capete a benzilor de rulare, maşini de tăiat şi stivuit şi o gamă completă de maşini de tăiat baloţi, de la bancuri mici, pînă la maşini mari automate.

Maşini individuale şi uzine complete, precum şi proiecte pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice.
Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi producţiei de maşini pentru industria cauciucului şi industria materialelor plastice ne permite să realizăm proiecte complete pentru uzine, inclusiv instalarea şi pornirea acestora.
Firma Francis Shaw dispune de service-uri în întreaga lume.

FRANCIS SHAW FRANCISSHAW

Firmă producătoare de echipamente pentru industria cauciucului şi materialelor plastice
Francis Shaw & Co Ltd.
Centrala birourilor de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester. Tel. 061—223 1313.
Telex: 66—357
Birouri la Londra, Birmingham, Canada, România
Agenţii şi construcţii autorizate în toată lumea.

PUBLICOM

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1971

LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariție lunară)
REVISTA DE CHIMIE ANALITICĂ	Lei 100 (apariție trimestrială)
PETROL ȘI GAZE	Lei 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int.176 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I.

Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

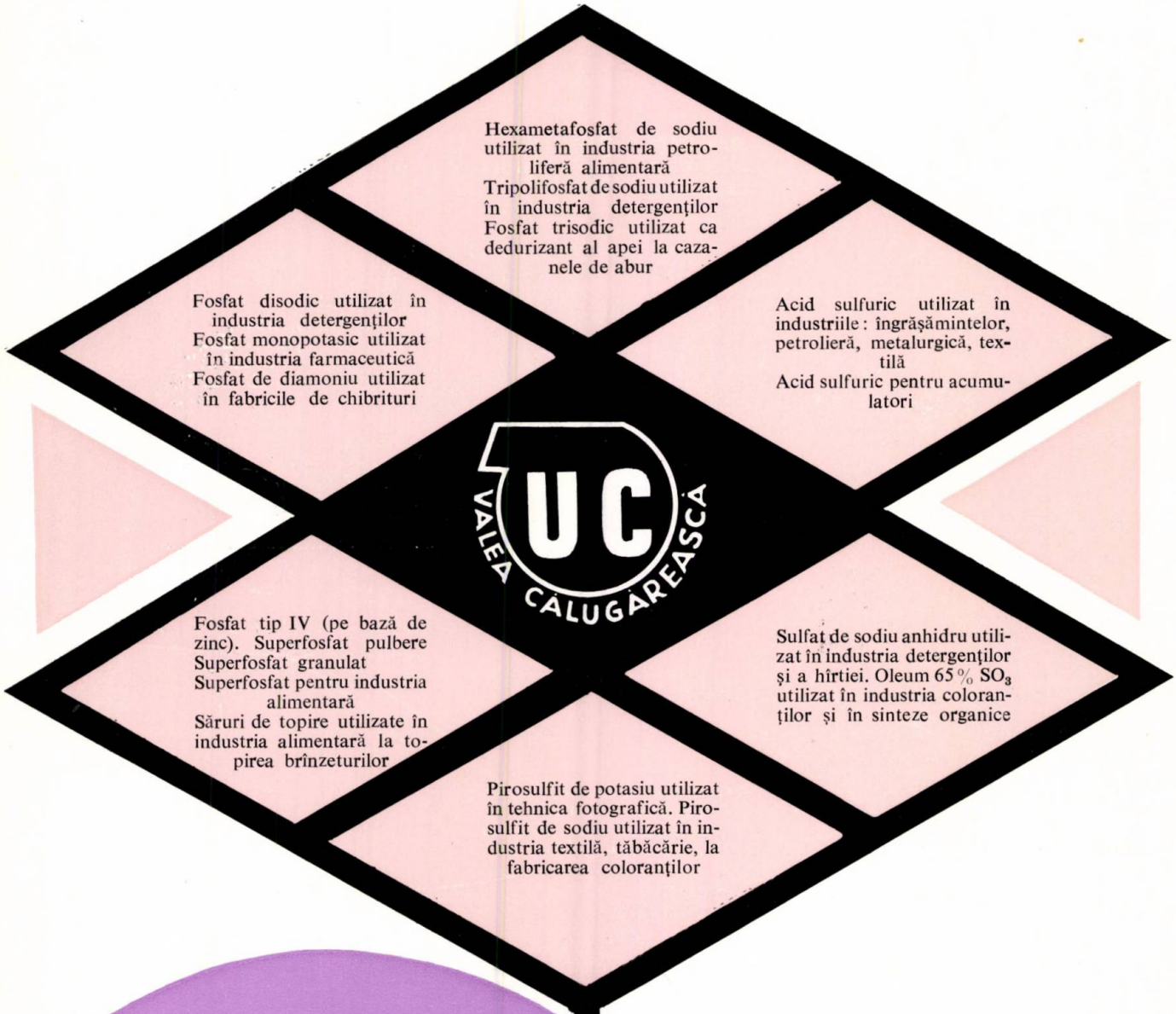
22, Bd. N. Bălcesco Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

MŰSZAKI EGYETEM



Uzina Chimică Valea Călugărească

PRODUSE FOSFATICE
PRODUSE SULFURICE

JUDEȚUL PRAHOVA

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

2 SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724-66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEȚUL OLT